ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen

und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

169. BAND, 3/4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im Juli 1934

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Seite

K. H. Geib, Der Abbau des H_2O_2 durch *H*-Atome. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 16. 4. 34) 161

Wo. Ostwald, Zur Theorie der Lyosorptions-Erscheinungen. (Eingegangen am 16. 4. 34) 173

A. Skrabal, *Walther Stockmair* und *Hellmut Schreiner*, Zur Hydrolysengeschwindigkeit der trimeren Aldehyde. (Eingegangen am 11. 4. 34) 177

Z. C. Mutaftschiew, Über die Auskristallisierung von *NaBr* aus übersättigten Lösungen. II. (Eingegangen am 17. 4. 34) 186

A. Hantzsch, Über die Aciditäten der starken Säuren und die Methoden zu ihrer Bestimmung. (Eingegangen am 22. 4. 34) 189

A. Thiel und *D. Greig*, Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 22. Mitteilung. Ein indirektes Verfahren zur Messung von Halbwertstufen und Grenzkurven. (Eingegangen am 12. 5. 34) 193

Erik Larsson, Die Dissoziationskonstanten von Aminium- und Silberdiamminionen und ein Zusammenhang zwischen ihnen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 30. 4. 34) 207

K. Weber, Die Hemmung der Ederschen Reaktion durch Fremdstoffzusatz. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 4. 34) 224

A. Sieverts und *H. Hagen*, Das Adsorptionsvermögen des festen Kobaltes für Wasserstoff und Stickstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 30. 5. 34) 237

L. I. Weber und *P. Sternglanz*, Oberflächenaktivitätsbestimmungen und Geltungsbereich der Traubeschen Regel. (Eingegangen am 3. 5. 34) 241

Arne Ölander, Eine elektrochemische Untersuchung von festen Thallium—Wismut-Legierungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 4. 34) . . 260

G. P. Lutschinsky, Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schwefelsäure und ihren Chloriden. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 34) 269

Arnold Kemper, Über Adsorption. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 5. 34) 275

G. Becker und *W. A. Roth*, Zur Bestimmung der Verbrennungswärme von organischen Schwefelverbindungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 6. 34) 287

R. Klar und *A. Müller*, Chlorierte Kohle als Adsorbens und als Katalysator. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 6. 34) 297

J. J. Saslawsky, Allgemeine Charakteristik der Volumenänderungen bei Reaktionen in wässerigen Lösungen. (Eingegangen am 9. 5. 34) 305

W. Mehl, Physikalische Eigenschaften des Vinylbromids. (Eingegangen am 11. 6. 34) 312

Bücherschau.

A. v. Engel und M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik. I. Band: Grundgesetze 314

Traité de Biocolloidologie, Bd. III: W. Kopaczewski, Phénomènes Colloïdaux 315

J. E. Verschaffelt, Thermostatics 316

M. Krause, Die Kältemaschinen und ihre thermodynamischen Grundlagen 317

E. A. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution 318

L. Lichtwitz, R. E. Liesegang und K. Spiro, (†), Medizinische Kolloidlehre 319

O. Hassel, Kristallchemie. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Bd. 33 320

Berichtigung 320

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

R. Meyer und *H. J. Schumacher*, Über den nicht explosiv verlaufenden thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 6. 34.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Der Abbau des H_2O_2 durch H-Atome.

Von

K. H. Geib.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 34.)

Der Mechanismus und die Geschwindigkeit der Zerstörung des H_2O_2 durch H-Atome wird ermittelt. Im Zusammenhang damit werden Fragen der H_2O_2-Bildung untersucht.

Wenn auch die auf der Einwirkung von atomhaltigem Wasserstoff auf Sauerstoff beruhende Wasserstoffsuperoxydbildung von vielen Seiten her studiert worden ist, so ist der Tatbestand insbesondere bei höheren Temperaturen (Zimmertemperatur und darüber) noch keineswegs restlos geklärt. Hydroxylrekombination[1]), H-Atomanlagerung an O_2[2]), Wasserstoffsuperoxydkette[3]) und Wasseroxydation[4])[1]) sind die vorgeschlagenen Mechanismen. Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich in erster Linie mit der Zerstörung des Wasserstoffperoxydmoleküls durch H-Atome. Die Kenntnis dieser Reaktion erscheint notwendig, wenn man die Möglichkeiten für die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds übersehen will.

Folgende Reaktionen sind zwischen H_2O_2 und H-Atomen denkbar:

$$H + HO-OH = H_2O + OH + 64 \text{ kcal} \quad (1)$$

$$H + HO-OH = H_2 + O_2H + 2 \text{ kcal}^{5)} \quad (2)$$

$$2\,H + HO-OH = 2\,H_2O + 178 \text{ kcal} \quad (3)$$

Nicht interessieren hier Reaktionen, die unter Auswechseln eines H-Atoms ein Wasserstoffperoxydmolekül wieder bilden.

---

[1]) W. Frankenburger und H. Klinkhardt, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 421. 1932. [2]) K. H. Geib und P. Harteck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1551. 1932. Auch die von J. R. Bates, J. chem. Physics **1**, 457. 1933 als „Kettenabbruch" angesehene Reaktion $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ kann man als (indirekte) H-Atomanlagerung auffassen, wie ein Vergleich mit der Reaktion $HO_2 + H + O_2 = H_2O_2 + O_2$ zeigt. [3]) A. L. Marshall, J. physical Ch. **30**, 1078, 1634. 1926. [4]) Vgl. auch F. Fischer und O. Ringe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 952. 1906. [5]) Unter Zugrundelegung von $H + O_2 = HO_2 + 40$ kcal. Obere Grenze 44 kcal, untere Grenze unbestimmt. M. Bodenstein und P. W. Schenk, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 420. 1933.

Die Reaktion (1) wäre dabei gefolgt von

$$OH + OH = H_2O + O + 12 \text{ kcal}^{1)} \quad (1a)$$

$$O + O + (M) = O_2 + (M) + 117 \text{ kcal} \quad (1b)$$

und Reaktion (2) von

$$HO_2 + H = H_2 + O_2 + 61 \text{ kcal} \quad (2a)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH + 164 \text{ kcal}^{2)} \quad (2b)$$

$$HO_2 + H + (M) = H_2O_2 + (M) + 100 \text{ kcal} \quad (2c)$$

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 + 60 \text{ kcal}^{3)} \quad (2d)$$

$$HO_2 + H = 2\,OH + 48 \text{ kcal} \quad (2e)$$

$$HO_2 + H = H_2O + O + 60 \text{ kcal} \quad (2f)$$

Liefe die Reaktion über (2), (2a) oder (2), (2d), so sollte man das verbrauchte H_2O_2 zum grössten Teil als Sauerstoff erhalten. (2), (2c) würde sich nicht bemerkbar machen und scheidet als H_2O_2-Zerstörungsreaktion überhaupt aus. (2), (2e) bzw. (2), (2f) würden 50% Sauerstoff liefern. (2), (2b) hätte dasselbe Endergebnis wie (1), in beiden Fällen sollte durch (1a), (1b) für ein verschwundenes H_2O_2-Molekül $^1/_4$ O_2-Molekül erscheinen. Der bei der Reaktion entstehende Sauerstoff wird natürlich nicht zu 100% als solcher erhalten bleiben, sondern zum Teil mit dem aktiven Wasserstoff weiterreagieren.

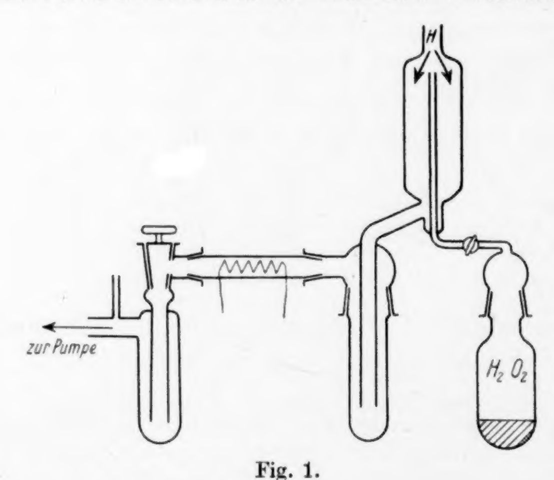


Fig. 1.

A u s f ü h r u n g d e r V e r s u c h e (Fig. 1): Aus einem WOODschen Entladungsrohr strömte atomarer Wasserstoff in ein Reaktionsgefäss von rund 1 Liter Inhalt. Durch

[1]) K. F. BONHOEFFER und T. G. PEARSON, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 1. 1931.
[2]) Vgl. FRANKENBURGER und KLINKHARDT, loc. cit. BODENSTEIN und SCHENK, loc. cit. [3]) BATES, loc. cit.

Ausspülen des Gefässes mit etwa 5%iger Phosphorsäure war die Wand für die Rekombination der H-Atome „vergiftet"[1]). Die Temperatur wurde durch eine Wasserkühlung konstant (16° bis 17° C) gehalten. In die Mitte des Reaktionsgefässes wurde bei einem Druck von ~0·4 mm Hg gasförmiges Wasserstoffsuperoxyd mit erheblichen Beimengungen von Wasserdampf, der aber nicht stört, weil er mit H-Atomen keine[2]) hier wesentliche[3]) Reaktion eingeht, entgegen der Strömungsrichtung des aktiven Wasserstoffes durch ein 5 mm weites Rohr eingeleitet.

Das zugesetzte gasförmige H_2O_2 kam aus einem in einem Thermostaten befindlichen Vorratsgefäss, auf dessen Boden sich einige Kubikzentimeter flüssigen, hochkonzentrierten (etwa 90%igen) Wasserstoffperoxydes befanden. Dieses war durch Anlagerung von H-Atomen an Sauerstoff (loc. cit.) und Konzentration des so erhaltenen 60%igen Produktes durch Abpumpen dargestellt worden. Da das H_2O_2 bei 20° C einen Dampfdruck von nur 1·5 mm besitzt, mussten die Zuleitungen vom Vorrats- zum Reaktionsgefäss weit gehalten sein, damit ausreichende Mengen des Peroxydes ins Reaktionsgefäss gelangten. Wasserstoffatome waren stets im Überschuss gegen H_2O_2 vorhanden.

Das abziehende Gasgemisch strömte bei den meisten Versuchen durch ein auf −80° C[4]) gekühltes Ausfriergefäss mit Schliff. Wasser und Wasserstoffperoxyd wurden darin festgehalten und durch Wägung und Titration mit Permanganat bestimmt. Der bei der Hydrierung von Wasserstoffperoxyd entstandene Sauerstoff wurde sodann mit dem in grossem Überschuss noch vorhandenen Wasserstoff an einer glühenden Platinspirale zur Reaktion gebracht und als Wasser bestimmt.

Es wurde nun so verfahren, dass abwechselnd ein Leerversuch mit nicht aktiviertem Wasserstoff und ein Versuch mit H-Atomen vorgenommen wurde.

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse dieser Versuche und ihre Auswertung zeigt Tabelle 1. Bei Zimmertemperatur wird durch die Reaktion mit H-Atomen von 0·1 mm Partialdruck in 0·4 Sekunden 99·8% des Wasserstoffsuperoxydes zerstört (vgl. Spalte IX).

Bei Versuch 6 wurde vielleicht zuviel H_2O_2 gefunden infolge von Neubildung von H_2O_2 durch Anlagerung von H-Atomen an Sauerstoff in dem auf −190° C gekühlten Ausfriergefäss.

---

[1]) H. v. Wartenberg und G. Schultze, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 261. 1929. [2]) E. Boehm und K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **119**, 389. 1926. [3]) Denkbar wäre eine Reaktion, bei der ein Wasserstoffatom ausgewechselt würde:

$$H + O\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} = H - O\begin{matrix} \diagup H \\ \end{matrix} + H.$$

[4]) Bei dieser Temperatur findet unter unseren Versuchsbedingungen keine Wasserstoffsuperoxydbildung durch Anlagerung von H-Atomen an O_2 statt, jedoch ist bei −190° C mit dieser Störung zu rechnen.

Tabelle 1. Versuche zum H_2O_2-Abbau.

	I	II	III	IV	V	VI				VII				VIII	IX
Versuchsnummer	Zugesetzter Wasserstoff in cm³ (760 mm, 20° C) pro Minute	Volumproz. Gehalt an H-Atomen im Reaktionsgefäss	Gesamtdruck in mm Hg	Partialdruck der H-Atome in mm Hg	Reaktionsdauer in Sek.	Temperatur d. Reaktionsgefässes in ° C	Temperatur d. Ausfriergefässes in ° C	Temperatur des H_2O_2-Vorratsgefässes in ° C	Gewichtsproz. Gehalt d. wiedergefundenen H_2O_2	Endstoffe in cm³ von 760 mm Hg u. 20° C pro Versuchsminute				Verhältnis $^1/_4 O_2$: verbrauchtem H_2O_2 in %	Übriggebliebenes H_2O_2 in % des Ausgangs-H_2O_2
										im Ausfriergefäss erhaltenes		Wasser aus Sauerstoff	Gesamtsauerstoff O		
										H_2O_2	H_2O	$^1/_2 O_2$			
1	50·6	0	0·5	—	—	17	−80	20	23·2	16·2	101	0·67	134	—	—
2	50·6	30	0·5	0·065	0·30	17	−80	16·5	0·04	0·019	84·5	9·75	90	85·5	0·12
3	50·6	0	0·46	—	—	17	−80	16	41·7	15·5	40·7	1·5	72	—	—
4	50·6	30	0·47	0·074	0·34	17	−80	17	0·1	0·036	68·5	12·4	74	70	0·23
5	25 O_2[1]	0	0·47	—	—	16	−190	15·5	52·5	15·0	25·8	—	56	—	—
6	50·6	30	0·425	0·076	0·35	16	−190[2]	16·3	0·4[2]	0·096[2]	48·2	9·4	53	55	0·64
7	39	0	0·35	—	—	15	−80	10	58·6	5·13	6·85	0·64	17	—	—
8	39	40	0·35	0·115	0·52	2·5	−80	9·5	0·1	0·0075	13·7	3·4	15·4	54	0·15
9	39	25	0·44	0·080	0·62	−0·3[3]	−80	12	0·7	0·069	18·0	2·55	19·3	20	0·9
10	39	0	0·35	—	—	15	−80	12·5	78	8·65	4·65	1·38	22·7	—	—
11	50	60	0·16	0·09	>0·002	−70	—	—	47·2	—	—	—	—	—	>80
12	50	0	0·15	—		−80	—	—	46	—	—	—	—	—	
13	50	0	0·13	—		−80	—	—	53·7	—	—	—	—	—	
14	50	40	0·15	0·09		−70	—	—	54	—	—	—	—	—	

[1]) O_2 statt H_2. [2]) Zuviel H_2O_2 gefunden infolge von Neubildung bei −190° C. [3]) Reaktionstemperatur −10° bis +3° C.

Beim Versuch 9 sank die Temperatur des Reaktionsgefässes vorübergehend (infolge ungleichmässiger Kühlung) auf $-10°$ C.

Die Versuche 11 bis 14 bei $-70°$ C wurden mit einer anderen Anordnung ausgeführt. Es wurden hier voneinander getrennt H-Atome und H_2O_2 (letzteres durch ein Vakuummantelrohr) in die Mitte eines 7 cm weiten Reaktionsgefässes eingeleitet, dessen Wände auf $-80°$ C gekühlt waren, so dass sich das H_2O_2 im stark unterkühlten Gaszustand befand. Ganz sichere Schlüsse können aus diesen Versuchen nicht gezogen werden, weil erstens etwas H_2O_2 schon im Einleitungsrohr auskondensierte und die Kondensation bei den verglichenen Versuchen verschieden stark gewesen sein mag. Zweitens ist die Reaktionsdauer unbestimmt, da man nicht weiss, wie oft ein solches H_2O_2-Molekül gegen die Wand fliegen muss, ehe es daran hängen bleibt. Als untere Grenze sind 0·002 Sekunden anzusehen, die für die Diffusion aus der Gefässmitte an die Wand erforderliche Zeit. Jedenfalls kann aber von einer erheblichen Einwirkung der H-Atome (der H_2O_2-Verbrauch blieb sicher unter 20%) nicht die Rede sein, was in einem Versuch auch dadurch deutlich wurde, dass der aktive Wasserstoff nach Verlassen des Reaktionsgefässes noch so atomreich war, dass ein die Atomrekombination katalysierendes Staubteilchen an der Glaswand zum Glühen gebracht wurde.

Der in Spalte II angegebene Prozentgehalt des Wasserstoffes an Atomen, der wegen der schnellen Diffusion über den ganzen Reaktionsraum als konstant anzusehen ist, wurde geschätzt und ist möglicherweise ebenso wie der daraus berechnete H-Partialdruck bis zu 50% falsch. Sicher waren aber die H-Atome im Überschuss gegen H_2O_2 vorhanden. Bei den Versuchen 8 und 9 wurden die übriggebliebenen H-Atome nach dem Austritt aus dem Reaktionsgefäss durch einen Silberbelag des dann von aussen gekühlten Glasrohres beseitigt.

Die in Spalte VII enthaltenen Mengen sind auf den Gaszustand bezogen gedacht ($1 \text{ cm}^3 = {}^1/_{24}$ mMol). Der Gesamtsauerstoff, der für zwei verglichene Versuche möglichst konstant sein sollte, gibt eine Kontrolle, ob sich die Zusammensetzung des Wasserstoffsuperoxydvorrates geändert hat.

Die Menge des bei der Reaktion entstandenen Sauerstoffes (VIII und VII) beweist, dass für ein verbrauchtes H_2O_2-Molekül ein $OH = {}^1/_2 O = {}^1/_4 O_2$ auftritt. Der entstandene Sauerstoff reagiert unter diesen Bedingungen mit dem aktiven Wasserstoff zu 30 bis 50% weiter (bzw. bleibt nach Spalte VIII zu 50 bis 70% erhalten), was in bester Übereinstimmung ist mit den Ergebnissen früherer Versuche mit P. Harteck[1]) über die Einwirkung von H-Atomen auf Sauerstoff unter genau den gleichen Versuchsbedingungen.

Es sind somit lediglich die Reaktionsmechanismen (1) und (2b) möglich. Die Reaktion (3) $2H + H_2O_2 = 2H_2O$ kann höchstens einen unwesentlichen Umfang haben, da sie als Dreierstossreaktion unter unseren Versuchsbedingungen (1 Dreierstoss pro Sekunde) viel zu lang-

[1]) Z. physikal. Ch. demnächst.

sam ist, um mit der Reaktion, die den fast 100 % igen Abbau herbeiführt, konkurrieren zu können.

Von den beiden noch möglichen Reaktionsmechanismen erscheint nun die über HO_2 als Zwischenglied laufende Reaktion als recht unwahrscheinlich gegenüber der direkten Reaktion. Denn einmal ist anzunehmen, dass sowohl die Reaktion (2) von H mit H_2O_2 (vgl die Versuche bei $-70°$) wie die Reaktion (2b) von HO_2 mit H_2 eine gewisse Aktivierungsenergie erfordern, deren Gesamtwirkung mit dem durch die Versuchsergebnisse vorgeschriebenen recht schmalen Bereich verträglich sein muss. Zweitens ist zu erwarten, dass das H_2O_2-Molekül an der Stelle der schwächsten Bindung $HO-OH$ mit 52 kcal und nicht an der ganz wesentlich festeren Bindung $H-O_2H$ aufreisst. Drittens ist möglicherweise die Reaktion (2) $H+H_2O_2=HO_2+H_2$ überhaupt endotherm (wenn die Bildungswärme von HO_2 aus $H+O_2$ kleiner als 38 kcal ist). Und wenn sie exotherm ist, sollte man erwarten, dass die Summe von Aktivierungs- und Reaktionswärme der Reaktion (2), die das in etwaiger Bildung begriffene System H_2+HO_2 besitzt, ausreichen sollte, um die Reaktion (2b)

$$HO_2+H_2=H_2O+OH$$

noch bei demselben Stossprozess herbeizuführen. Viertens sind die schnellsten Reaktionen für HO_2 wahrscheinlich $2\,HO_2=H_2O_2+O_2$ sowie $H+HO_2=H_2+O_2$, und diese sollten ja zunächst 100% des verschwundenen H_2O_2 als Sauerstoff liefern.

Der Abbau des H_2O_2 folgt also dem Schema:

$$H+H_2O_2=H_2O+OH \tag{1}$$

$$2\,OH=H_2O+O \tag{1a}$$

$$2\,O(+M)=O_2(+M). \tag{1b}$$

Mit dem Befund nicht verträglich sind allem Anschein nach die bisher noch nicht betrachteten Folgereaktionen $OH+H_2=H_2O+H$ und $O+H_2O_2=OH+HO_2$, wenn man nicht gerade ein Nebeneinandergehen verschiedener Reaktionen annehmen will.

Nachdem wir uns für die direkte Reaktion (1) entschieden haben, errechnen wir aus den Versuchsdaten ihre Stossausbeute.

Da die H-Atomkonzentration wegen des Überschusses an H-Atomen und der schnellen Diffusion im ganzen Reaktionsraum etwa als konstant angesehen werden kann, ist es gerechtfertigt, die von der jeweiligen H-Atomkonzentration abhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(H)$ für den H_2O_2-Verbrauch wie für eine Reaktion erster Ordnung zu betrachten, $k(H)$ dann durch die Stosszahl eines H_2O_2 mit den H-Atomen vom entsprechenden Partialdruck zu dividieren, um so die Stossausbeuten der Tabelle 2 zu erhalten. Die (nicht angegebenen) Werte von $k(H)$ wurden zunächst berechnet nach:

$$dx=k(H)\cdot[a-x]dt \tag{A}$$

und nach der für die Bedingungen der unendlich schnellen Durchmischung durch Diffusion oder Konvektion gültigen Gleichung[1])

$$[x] = k(H) \cdot [a-x] \cdot t, \qquad \text{(B)}$$

worin a die Anfangs- und $a-x$ die Endkonzentration des H_2O_2 und t die mittlere Verweilzeit im Reaktionsgefäss sind. Die Stosszahl mit N_H H-Atomen im Kubikzentimeter in 1 Sekunde wurde berechnet nach der bekannten Beziehung

$$Z_{H_2O_2,\,H} = 2 \cdot \sqrt{2}\,\pi \left(\frac{d_{H_2O_2} + d_H}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{34+1}{34 \cdot 1} RT} \cdot N_H .$$

Der unbekannte Durchmesser des H_2O_2-Moleküls wurde dabei zu 3 Å angenommen (2·9 Å ist der Durchmesser von O_2). Der gaskinetische Durchmesser des H-Atoms ist von Harteck[2]) zu 2·14 Å ermittelt worden. Man erhält dann bei 16° C pro Sekunde $1{\cdot}8 \cdot 10^6$ Stösse eines H_2O_2-Moleküls mit H-Atomen von 0·1 mm Hg Partialdruck.

Der Unterschied in den Ergebnissen der Ansätze (A) und (B) (vgl. Tabelle 2) ist nun wegen des grossen Umsatzes sehr erheblich.

Eine genaue Auswertung wird indessen möglich durch eine im Zusammenhang mit dem vorliegenden Problem angestellte Berechnung, die für beliebige Verhältnisse von Diffusion und Strömung eines nach einer Reaktion erster Ordnung reagierenden Gemisches gilt[3]).

Ist D ($\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{sec}^{-1}$) der Diffusionskoeffizient des Gasgemisches, v ($\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$) die Strömungsgeschwindigkeit im gleichmässig weiten Reaktionsgefäss, dessen Länge l cm und dessen Querschnitt q cm² beträgt, und wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k in sec^{-1} gemessen, so gilt mit:

$$\alpha = \sqrt{1 + \frac{4D}{lv} \cdot k \cdot \frac{l}{v}}; \qquad \alpha' = 1 + \frac{2D}{lv} \cdot k \cdot \frac{l}{v}; \qquad \beta = \frac{2D}{lv};$$

$$\frac{a}{a-x} = \frac{\alpha + \alpha'}{2\alpha} \cdot e^{(\alpha-1)/\beta} + \frac{\alpha - \alpha'}{2\alpha} \cdot e^{-(\alpha+1)/\beta}. \qquad \text{(C)}$$

Darin ist l/v die mittlere Verweilzeit im Reaktionsgefäss, $k \cdot l/v$ die mittlere Zahl der erfolgreichen Stösse. Das Verhältnis D/v ist druckunabhängig und bei der Ausrechnung zu ersetzen durch $\frac{D_{\mathrm{at}} \cdot q}{m}$ (m mengenmässige Strömungsgeschwindigkeit in $\mathrm{cm}^3\mathrm{sec}^{-1}$).

[1]) M. Bodenstein u. K. Wolgast, Z. physikal. Ch. **61**, 422. 1908 (vgl. auch Geib und Harteck, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 857. 1931). [2]) Harteck, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 98. 1928. [3]) Th. Förster und K. H. Geib, Ann. Physik demnächst.

Als Diffusionskoeffizient des H_2O_2 gegen das Reaktionsgemisch wurde etwa der Diffusionskoeffizient $O_2 : H_2$ eingesetzt, d. h. es wurde bei 16° C $D_{at} = 0·7$, bei 0° C $D_{at} = 0·6\ cm^2 sec^{-1}$ verwandt. Die Dimensionen des Reaktionsgefässes waren $l = 33$ cm, $q = 33\ cm^2$. In Gleichung (C) ist, wie man dann leicht übersieht, das Glied mit der negativen Exponentialfunktion in unserem Fall $\left(\frac{a}{a-x} = 100 \text{ bis } 800\right)$ zu vernachlässigen. Man erhält so

$$k \cdot \frac{l}{v} = \frac{\left[\beta\left(\ln\frac{a}{a-x} - \varepsilon\right) + 1\right]^2 - 1}{2\beta},$$

worin $\varepsilon = \ln\frac{\alpha + \alpha'}{2\alpha}$ nur wenig empfindlich ist gegen Änderungen von $k \cdot l/v$.

Die mit diesem Ansatz (C) errechneten Werte (vgl. Tabelle 2) liefern eine Stossausbeute von 1 : 25000 bei Zimmertemperatur und daraus eine Aktivierungsenergie von 5·8 kcal unter Annahme eines sterischen Faktors 1. Unter Verwendung eines sterischen Faktors von 0·1 erhält man 4·5 kcal, was als wahrscheinlichster Wert angenommen werden soll. Etwas derartiges würde man aus dem Temperaturkoeffizienten der Stossausbeute der beiden genauesten Versuche 3·4, 7·8 ausrechnen. Wenn auch die Ungenauigkeit der Messungen sichere Aussagen in dieser Richtung nicht zulässt, so liefert dieser Befund zum mindesten eine starke Stütze für die Annahme einer homogenen Reaktion.

Tabelle 2. Stossausbeute und Aktivierungsenergie der Reaktion $H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$.

Vers.-Nr.	Reaktions-temperatur °C	Stossausbeute berechnet nach			Aktivierungswärme (C) bei Annahme eines sterischen Faktors	
		(A) : $D = 0$	(B) : $D = \infty$	(C) : $D = D$	$f = 1$	$f = 0·1$
1, 2	17	1 : 52000	1 : 420	1 : 15500	5·55 kcal	
3, 4	17	1 : 74000	1 : 1060	1 : 27500	5·88 „	
5, 6	16	$>$ 1 : 94000	$>$ 1 : 3000	$>$ 1 : 37500	$<$ 6·05 „	4·5 kcal
7, 8	2·5	1 : 180000	1 : 1600	1 : 42000	5·82 „	
9, 10	−0·3	1 : 190000	1 : 8000	1 : 65000	6·0 „	
11—14	−80		$<$ 12000		$>$ 3·7 „	

Anschliessende Versuche zur Wasserstoffsuperoxydbildung.

Die gefundene schnelle Einwirkung von H-Atomen auf Wasserstoffsuperoxyd liess es nun denkbar erscheinen, dass die Wasserbildung aus aktivem Wasserstoff und Sauerstoff, die bei Temperaturen

über $-100°$ C und Drucken unter 1 mm Hg als einziges Ergebnis festzustellen ist[1]), über H_2O_2 als Zwischenprodukt führt. Um dies zu untersuchen, wurde durch eine Glimmentladung von möglichst geringer Stromstärke aktivierter Wasserstoff, der etwa 10% H-Atome enthielt, mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht (Reaktionsraum 1 l). Der Sauerstoff wurde im Überschuss gegen den Gesamtwasserstoff zugesetzt. Nachdem die etwa noch nicht durch Reaktion oder Rekombination verbrauchten H-Atome nach dem Verlassen des Reaktionsgefässes durch Silber zerstört worden waren, wurde das Reaktionsgemisch durch ein Ausfriergefäss von $-80°$ geleitet.

Tabelle 3. Versuche zur Bildung des H_2O_2.

	I					II	III	IV	V		VI	VII
Versuchsnummer	Ausgangsstoffe in cm³ (760 mm, 20° C) pro Versuchsminute					Gesamtdruck in mm Hg	Reaktionstemperatur in ° C	Versuchsdauer in Min.	Gebildete Endstoffe in cm³ (760 mm, 20° C) pro Versuchs-Stunde (bei Nr. 1—4), -Minute (Nr. 5—9)		H_2O Ausbeute pro H_2O_2 ($\sim H_2O/H$)	Verhältnis H_2O_2/H_2O in ‰
	Ar	H_2	H	O_2	H_2O				H_2O	H_2O_2		
			*									
1	—	39	4	55	—	0·67	15	55	240	0·02	—	0·7
2	—	39	5·7	55	—	1·2	15	55	340	0·02	—	0·5
3	—	39	13·3	55	—	1·1	100	55	800	0·033	—	0·4
4	—	39	9	55	—	3·0	100	180	570	0·119	—	2·0
			†									
5	19·8	2·06	60% (Nr. 5—7)	36	111	0·85	21	76	—	0		
6	18·4	2·55		30	81	0·61	100	86	1·55	0		
7	19·5	3·0		42	105	1·0	15	85	—	0		
8	—	50	100%	45	—	0·11	−190	12	3·94	35·15	0·11	
9	—	50	15%	45	—	0·25	−190	33	1·82	5·21	0·35	

* Aus der wenigstens grössenordnungsmässig richtigen Annahme, dass aus einem H-Atom ein H_2O entsteht.

† Prozentgehalt des Wasserstoffes an Atomen, geschätzt.

Das Resultat ist (Tabelle 3, Nr. 1 bis 4), dass eine sehr geringe Wasserstoffsuperoxydbildung mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Doch war lediglich im Versuch Nr. 4 (3 mm, 3 Stunden) die erhaltene Wasserstoffsuperoxydmenge mit einiger Genauigkeit titrierbar (2 cm³ $^1/_{100}$ norm. $KMnO_4$). Von einem Teil des Reaktionsproduktes 4 wurde Titanschwefelsäure intensiv gelb gefärbt, bei den anderen Versuchen wurde nur gewogen und mit $^1/_{100}$ norm. Perman-

[1]) Geib und Harteck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1551. 1932

ganat titriert. Aus diesen Versuchen geht eine starke Abhängigkeit der H_2O_2-Bildung vom Druck hervor (die dem Druck proportionale Verweilzeit im Reaktionsgefäss — die Druckerhöhung wurde durch Drosseln des Pumpenhahns erreicht — kann wegen der H_2O_2-Zerstörungsreaktion kaum die Ursache sein); und man könnte sich gut vorstellen, dass man so bei 760 mm Druck zu höchstprozentigem H_2O_2 entsprechend den photochemischen Versuchen von BATES und SALLEY[1]) gelangen könnte, wenn dem nicht die Bedingungen für die Glimmentladung, die an einem Druck von wenigen Millimetern gebunden ist, entgegenständen. Doch hat man wohl die Ergebnisse von FISCHER und WOLF[2]), die bei „stillen" Entladungen bei Atmosphärendruck durch Gemische von 4 % O_2 und 96 % H_2 bei $-20°$ C die Bildung von über 30 %igem, bei $-80°$ C von über 50 %igem H_2O_2 erhielten, in dieser Richtung zu werten.

Nimmt man für die Wasserstoffsuperoxydbildung eine Reaktion an, durch die H-Atome verbraucht werden[3]), so kann man schwer verstehen, wie bei der geringen Ausgangs-H-Atomkonzentration (der Versuche der Tabelle 3), die durch die Reaktion sowie die Rekombination weiter wesentlich herabgedrückt wird, alles gebildete Wasser über das Peroxyd entstanden sein sollte, ohne dass dieses in grösseren Mengen der Zersetzungsreaktion entging. Eine Möglichkeit wäre die, anzunehmen, dass die Bildung von H_2O_2 wesentlich langsamer wäre als die Zerstörungsreaktion. Dann könnte man aber nicht einsehen, warum die längere Verweilzeit im Reaktionsraum (wenn auch bei höherem Druck) des Versuches 4 eine höhere Wasserstoffsuperoxydausbeute zulässt. Dazu kommt, dass man bei $-100°$ C, wo die Einwirkung von H-Atomen auf H_2O_2 nur noch sehr langsam (bei jedem 10^7ten Stoss) gehen sollte, aus H-Atomen und Sauerstoff im wesentlichen auch nur Wasser neben wenig (3 %) Peroxyd erhält[4]).

Die Wasserbildung wird daher von der Peroxydbildung unabhängig sein und nach $H + O_2 + H_2 = H_2O + OH$ oder nach $HO_2 + H_2 = H_2O + OH$ vor sich gehen, möglicherweise sind beide Mechanismen nebeneinander vorhanden.

Um einen Überblick über die Aktivierungswärme der Wasserbildungsreaktion zu bekommen, wurde die Reaktion zwischen Sauerstoff

[1]) J. R. BATES u. D. J. SALLEY, J. Am. chem. Soc. **55**, 110. 1933. [2]) F. FISCHER und M. WOLF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2960. 1911. [3]) Nur die mit BODENSTEIN u. SCHENK abzulehnende MARSHALLsche Kette regeneriert die H-Atome. [4]) GEIB und HARTECK, loc. cit.

und aktivem Wasserstoff mit verschiedenem Atomgehalt bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Aus H-Atomen und Sauerstoff erhält man dabei durch Anlagerung hochprozentiges H_2O_2 in der β-Form[1]). Der Wassergehalt war nun etwas höher, wenn viel molekularer Wasserstoff zugegen war (Tabelle 3, Nr. 8, 9). Es gibt also offenbar eine Wasserbildung aus H, H_2 und O_2 mit recht geringer Aktivierungsenergie, denn die Abbaureaktion des H_2O_2 kann bei dieser tiefen Temperatur (80° bis allenfalls 120° abs.) dafür nicht mehr in Frage kommen.

Umgekehrt wurde nun von FRANKENBURGER und KLINKHARDT eine H_2O_2-Bildung aus H_2O und $H + O_2$ vorgeschlagen[2]). Sollte diese Reaktion für die hohen H_2O_2-Konzentrationen von BATES und SALLEY verantwortlich zu machen sein, so müsste man fordern, dass sie äusserst schnell geht gegen die Wasserbildung aus H_2, H und O_2, da das Konzentrationsverhältnis Wasser zu Wasserstoff bei diesen Versuchen bei 1 : 1000 liegt. Versuche, eine derartige Wasseroxydation mit WOODschen H-Atomen, die durch Argon verdünnt waren, durchzuführen, blieben aber (erwartungsgemäss) erfolglos (Tabelle 2, Nr. 5 bis 7), Wasserstoffsuperoxyd konnte in keinem Fall gefunden werden.

Als Bildungsmöglichkeit für das von BATES und SALLEY erhaltene hochprozentige H_2O_2, für das die OH-Rekombination höchstens die Bedeutung einer unbedeutenden Nebenreaktion haben kann, bleibt daher nur eine Anlagerung von H-Atomen an O_2 übrig, denn die MARSHALLsche Kette wurde von BODENSTEIN und SCHENK[3]) widerlegt und erscheint auch nach dem Befund der schnellen H_2O_2-Zerstörung durch H-Atome wegen der gleichzeitigen Bildung eines H_2O_2-Moleküls und eines H-Atoms als unwahrscheinlich. Diese H-Atomanlagerung kann direkt durch

$$H + O_2 (+M) = HO_2 (+M); \quad HO_2 + H (+M) = H_2O_2 (+M)$$

oder indirekt nach der von BATES vorgeschlagenen Reaktion

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$$

vor sich gehen und müsste unter den Bedingungen von BATES und SALLEY schneller gehen als die Reaktion $HO_2 + H_2 = H_2O + OH$.

---

[1]) GEIB u. HARTECK, loc. cit.

[2]) W. FRANKENBURGER u. H. KLINKHARDT, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 441. 1932.

[3]) M. BODENSTEIN und P. W. SCHENK, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 420. 1933.

Die Reaktion $HO_2 + H_2$ darf daher keine besonders schnelle Reaktion sein (vgl. BATES, loc. cit.). Die oben betrachtete Wasserbildungsreaktion ohne erhebliche Aktivierungsenergie muss dann

$$H + O_2 + H_2 = H_2O + OH$$

sein, die vielleicht mit einem schlechten sterischen Ausbeutefaktor behaftet ist.

Zusammenfassung.

Wasserstoffsuperoxyd wird durch H-Atome in der Reaktion $H + H_2O_2 = H_2O + OH$ mit einer Stossausbeute von $10^{-4 \cdot 4}$ bei Zimmertemperatur abgebaut.

Es gibt eine Wasserbildungsreaktion, die nicht über H_2O_2 als Zwischenprodukt verläuft

Die Möglichkeiten für die Bildung von hochprozentigem H_2O_2 bei Zimmertemperatur werden auf die Reaktionen

$$HO_2 + H + M = H_2O_2 + M \quad \text{und} \quad 2\,HO_2 = H_2O_2 + O_2$$

eingeschränkt.

Zur Theorie der Lyosorptions-Erscheinungen.

Von

Wo. Ostwald.

(Eingegangen am 16. 4. 34.)

Eine von COHEN und ADDINK gegebene Erklärung obengenannter Erscheinungen wird abgelehnt.

1. In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) über die Bedeutung der Grenzflächenspannung bei der pyknometrischen Dichtebestimmung von lufthaltigen Pulvern kommen COHEN und ADDINK auch auf eine Arbeit von WO. OSTWALD und W. HALLER[2]) über die im Titel genannten Erscheinungen zu sprechen. Chemisch sehr verschiedenartige Pulver zeigen in verschiedenen Flüssigkeiten verschiedene spezifische Sedimentvolumina auch nach 40 Tagen. Desgleichen zeigt ein Pulver suspendiert in verschiedenen Flüssigkeiten stark verschiedene Viscosität. Bei Untersuchung von etwa 50 Flüssigkeiten ordnen sich die Sedimentvolumina ziemlich unabhängig von der chemischen Natur des Pulvers in grossen Zügen entsprechend den Werten der DK der Flüssigkeit, noch besser entsprechend den Werten der dielektrischen Polarisation:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Der Wassergehalt der Pulver ist nicht entscheidend am Resultat beteiligt. Talkum z. B. gibt auch nach Erhitzen auf 350° dieselben Effekte wie lufttrocken. Eine endgültige Deutung des Effektes wurde noch nicht gegeben. Am wahrscheinlichsten erschien verschiedene Packungsdichte bzw. verschieden starke Immobilisierung der Zwischenflüssigkeit, also verschieden starke Ausbildung von „Lyosphären".

COHEN und ADDINK sind nun der Meinung, dass dieser Effekt „auf einer reinen Absorptionsbeziehung (? WO. OSTWALD) beruht. Flüssigkeiten, welche dem festen Stoffe ein grosses (geringes) Sedimentvolumen erteilen, zeigen auch eine hohe (niedrige) Grenzflächenspannung gegen Wasser".

2. Vergleicht man nun die Sedimentvolumina mit den Grenzflächenspannungen der betreffenden Flüssigkeiten gegen Wasser, so

[1]) E. COHEN und ADDINK, Z. physikal. Ch. (A) **168**, 208. 1934. [2]) WO. OSTWALD und W. HALLER, Kollch. Beih. **29**, 354. 1929.

erhält man bei nicht oder nur partiell mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten in grossen Zügen in der Tat eine ungefähre Symbasie, nicht besser oder schlechter als etwa die schon früher hervorgehobenen Beziehungen zur DK oder zur dielektrischen Polarisation. Untersucht man aber diese „reine Absorptionsbeziehung" etwas näher, so ergeben sich nicht nur Diskrepanzen im einzelnen, sondern es zeigt sich ein prinzipieller Widerspruch zwischen der von COHEN und ADDINK vorgeschlagenen Theorie und der Erfahrung.

Zahlenmässige Diskrepanzen sind z. B. die folgenden:

Flüssigkeit	σ (gegen H_2O)[1]	spez. Sedimentvolumina: Graphit
Anilin	6·00	1·80
Äthylacetat	6·27	1·75
Äther	9·69	1·80

Die σ_{H_2O}-Werte nehmen zu, die spezifischen Sedimentvolumina sind annähernd konstant, statt dass sie ebenfalls zunehmen. Oder:

	σ_{H_2O}	spez. Sedimentvolumina: Talk
Äther	9·69	1·85
Nitrobenzol	24·1	1·70 (1·67)

Hier besteht eine ausgesprochene Antibasie, wobei noch erwähnt sei, dass der eingeklammerte Wert bei einem Versuch erhalten wurde, der mit ganz besonders gereinigtem und entwässertem Nitrobenzol und im Dunkeln ausgeführt wurde, um chemische Zersetzung des Nitrobenzols zu verhindern. Benzylalkohol hat zweifellos gegenüber Wasser eine erhebliche Grenzflächenspannung. Trotzdem zeigt Graphit in ihm das kleinste überhaupt unter etwa 50 Flüssigkeiten bei diesem Pulver beobachtete spezifische Sedimentvolum (1·65).

3. Prinzipiell versagt aber die Theorie von COHEN und ADDINK, wenn die Sedimentvolumina in den zahlreichen Flüssigkeiten betrachtet werden, die mit Wasser völlig mischbar sind. Wasser gegen Wasser hat offenbar die Grenzflächenspannung Null; in Wasser sollten also nach COHEN und ADDINK alle Pulver das kleinste spezifische Sedimentvolumina besitzen. Das ist durchaus nicht der Fall. Der von Wasser so äusserst schlecht benetzbare Graphit zeigt z. B. einen Wert von 1·95, also einen noch höheren Wert als in allen obengenannten Flüssigkeiten mit positivem σ_{H_2O}. Desgleichen finden sich aber auch innerhalb der Reihe von Flüssigkeiten, die mit Wasser völlig mischbar

[1]) Entnommen aus H. FREUNDLICH, Kapillarchemie I, S. 117.

sind, ganz spezifische gut reproduzierbare Unterschiede, wie folgende Zahlen beispielsweise zeigen:

	σ_{H_2O}	Graphit, spez. Sedimentvolumina	Talk, spez. Sedimentvolumina
Wasser	0	1·95	1·72
Glycerin	0	1·85	1·60
Äthylalkohol . .	0	1·75	1·50

Auch die unabhängigen Versuche von A. v. BUZAGH[1]) über Haftfähigkeit und Sedimentvolum von Quarzpulver zeigen ganz analoge Resultate und keine Sonderstellung der mit Wasser nicht völlig mischbaren Flüssigkeiten. v. BUZAGH fand für Quarzpulver allgemein dieselbe Reihenfolge wie wir, und, da er mit monodispersen Pulvern arbeitete, noch feinere Unterschiede. Während z. B. die spezifische Sedimentvolumina in der Reihe homologer Alkohole bei unseren Versuchen annähernd dieselben waren, findet v. BUZAGH:

	σ_{H_2O}	spez. Sedimentvolumina
Methylalkohol	0	0·75
Äthylalkohol	0	1·01
Propylalkohol	0	1·11
Isopropylalkohol	0	1·16
Butylalkohol	[1·76]*)	1·21
Isoamylalkohol	4·42	1·24

*) σ_{H_2O} für Isobutylalkohol.

Erst beim Butylalkohol entsteht wegen begrenzter Löslichkeit überhaupt erst eine Grenzflächenspannung gegenüber der gesättigten wässerigen Lösung, und erst an dieser Stelle könnte also die Theorie von COHEN-ADDINK überhaupt erst angesetzt werden. Die Sedimentvolumina zeigen aber einen durchaus stetigen Gang und keinerlei Unstetigkeit bei diesem Alkohol.

4. Schliesslich scheint die von den holländischen Autoren gegebene Erklärung auf der Annahme zu beruhen, dass unsere Sedimente ausnahmslos in allen Flüssigkeiten und dabei in reproduzierbarer Menge und Grösse Luftblasen oder aber Luftfilme von lokaler Ausdehnung und scharfer Begrenzung enthalten. Denn nur im Falle massiver Luftblasen oder begrenzter „Luftflecke“ — nicht etwa im Falle diffus adsorbierter Luft — können die üblichen YOUNGschen Benetzungsbetrachtungen angewandt werden. Wir haben besondere

[1]) A. v. BUZAGH, Kollch. Beih. 32, 114. 1930.

Mühe darauf verwandt, den Einfluss von Luftblasen auszuschliessen, haben z. B. beim Auskochen dieselben Werte erhalten und bei mikroskopischer Untersuchung keine Luftblasen angetroffen. Unsere und v. Buzaghs Systeme mit einem grossen Überschuss von Flüssigkeit sind nicht im entferntesten zu vergleichen (wie dies Cohen und Addink tuen) mit den notorisch und grundsätzlich lufthaltigen handangerührten Pasten mit einem Minimum von Flüssigkeit, die Bartell und Greager[1]) untersuchten. Auch die Verschiedenheit der Viscositäten von Suspensionen eines Pulvers in verschiedenen Flüssigkeiten ist schwer vereinbar mit der Annahme, dass wir es hier mit Pulver-Gas-Liquidosolen zu tun haben.

[1]) Bartell und Greager, J. Ind. eng. Chem. **21**, 1248. 1929.

Zur Hydrolysegeschwindigkeit der trimeren Aldehyde.

Von

A. Skrabal, Walther Stockmair und Hellmut Schreiner.

(Eingegangen am 11. 4. 34.)

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des trimeren Formaldehyds und Acetaldehyds gemessen und gezeigt, dass dieselbe mit der Ringstruktur und dem Acetalcharakter der Trimeren im Einklang steht.

Im Anschluss an unsere Untersuchungen über die Kinetik der Acetalhydrolyse[1]) haben wir nunmehr auch die Hydrolysegeschwindigkeit der den Acetalen nahestehenden polymeren Aldehyde in unser Programm aufgenommen und zunächst die einfachsten Polymeren, das Trioxymethylen oder — wie wir es kurz nennen wollen — den Triform $(CH_2O)_3$ und den Paraldehyd $(CH_3CHO)_3$, gemessen.

Zur Darstellung von Triform wurde im wesentlichen nach den Angaben von F. Auerbach und H. Barschall[2]) und H. Staudinger und M. Lüthy[3]) vorgegangen. Das der Messung unterzogene Präparat zeigte einen Schmelzpunkt von 63°. Herr Dr. Josef Pirsch (Wien) hatte die Freundlichkeit, Mikromolekulargewichts-Bestimmungen unserer Substanz durchzuführen. Er fand — unter Berücksichtigung der Flüchtigkeit der letzteren — 112 bis 117 in Isocamphan und 120 bis 123 in Dihydro-α-dicyclopentadien als Solvens. Die Formel $(CH_2O)_3$ verlangt 90. Das Präparat ist nach Pirsch nicht ganz einheitlich und enthält höhere Polymere als Verunreinigungen. Wir haben von einer weiteren Reinigung in Hinblick auf den mit letzterer verbundenen Materialverlust Abstand genommen.

Der Paraldehyd wurde über Ätzkali längere Zeit stehengelassen und destilliert. Der Gefrierpunkt betrug 10·5°, der Kochpunkt 123°. Das Molekulargewicht ist nach Pirsch[4]) in Isocamphan 132 bis 139, in Dihydro-α-dicyclopentadien 140 bis 144. Die Formel $(CH_3CHO)_3$ verlangt 132.

Nach den bisherigen Erfahrungen an den Acetalen stand zu erwarten, dass die Hydrolyse, z. B. des Triforms, nach folgendem Stufenschema erfolgt:

[1]) A. Skrabal und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **99**, 290. 1921; **103**, 451. 1923; **111**, 98, 109. 1924; **119**, 305. 1926; **122**, 349, 357. 1926; **130**, 29. 1927. Vgl. auch A. Skrabal, Z. Elektrochem. **33**, 322. 1927. [2]) F. Auerbach und H. Barschall, Arb. kais. Gesundh.-Amt **27**, 220. 1907. [3]) H. Staudinger und M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41ff. 1925. [4]) Vgl. J. Pirsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1696. 1933; **67**, 101. 1934.

$$(CH_2O)_3 \text{ (Ring: } CH_2 \text{–} O \text{–} CH_2 \text{–} O \text{–} CH_2 \text{–} O) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} CH_2{-}O{-}H \,|\, O \,|\, CH_2 \,|\, O \,|\, CH_2{-}O{-}H \rightleftarrows CH_2O + CH_2{-}O{-}H \,|\, O \,|\, CH_2{-}O{-}H \rightleftarrows CH_2O + CH_2\!\left<\begin{matrix}O-H\\O-H\end{matrix}\right. \rightleftarrows CH_2O + H_2O$$

und somit nach der Bruttoreaktion $(CH_2O)_3 \rightleftarrows 3\, CH_2O$. Die erste Reaktion des Stufenschemas wird durch Wasserstoffion beschleunigt und bestimmt das Tempo, die Folgereaktionen sind intramolekulare Vorgänge und verlaufen unkatalysiert mit relativ grosser Geschwindigkeit. Das Ausgangsprodukt ist von der ätherartigen Konstitution eines Vollacetals, die beiden ersten Zwischenkörper sind Halbacetale, der dritte ein Orthoaldehyd bzw. Geminol.

Als Katalysator wurde *p*-Toluolsulfonsäure verwendet. Proben des Reaktionsgemisches wurden, wegen der Flüchtigkeit, namentlich der Aldehyde, in Röhrchen eingeschmolzen und in den Thermostaten gebracht. Zur Analyse wurden die Röhrchen geöffnet, 20 cm³ des Inhaltes rasch mit Lauge neutralisiert und der vorhandene Aldehyd nach der Sulfitmethode bestimmt[1]). Weil der Triform sehr viel langsamer hydrolysiert als der Paraldehyd, wurde ersterer bei höherer Temperatur gemessen. Als Beleg sei eine Messung wiedergegeben. Die Konzentration von $(CH_3CHO)_3$ in Molen pro Liter betrug $^1/_{30}$, die der Katalysatorsäure 0·05, die Temperatur 25°.

(t_2-t_1)	V	x	$(a-x)$	$10^3 k'$
—	1·90	0·0095	0·0905	—
205	3·30	0·0165	0·0835	0·170
940	8·20	0·0410	0·0590	0·160
1570	14·20	0·0710	0·0290	0·196
1305	16·50	0·0825	0·0170	0·168
1480	18·00	0·0900	0·0100	0·164
1440	18·90	0·0945	0·0055	0·180
1500	19·44	0·0972	0·0028	0·195

Unter (t_2-t_1) steht die Zeitdifferenz zwischen zwei Titrationen in Minuten, unter V der Verbrauch an 0·1 norm. HCl, unter x die Kon-

[1]) Über die Methode siehe A. Skrabal und K. H. Mirtl, Z. physikal. Ch. **111**, 99. 1924.

zentration des Aldehyds, unter $(a-x)$ die Konzentration des Paraldehyds, ausgedrückt in monomerem Aldehyd, unter k' die mit gemeinen Logarithmen berechnete Konstante erster Ordnung.

Die Geschwindigkeit ist somit der ersten Potenz der Paraldehydkonzentration proportional, so dass unsere Annahme über den Mechanismus der Hydrolyse bestätigt erscheint. Ferner ist, wie aus weiteren Messungen hervorgeht, die Hydrolysegeschwindigkeit der Konzentration der Katalysatorensäure proportional. Die Hydrolyse ist also eine „saure Verseifung". Sie geht ferner so gut wie restlos vor sich, eine merkliche Reversibilität der Reaktion $(CH_3CHO)_3 \rightleftarrows 3\, CH_3CHO$ ist also unter den gewählten Bedingungen nicht zu verzeichnen. Damit im Einklang steht die von uns gemachte Beobachtung, dass Lösungen des monomeren Aldehyds bei Gegenwart der Katalysatorsäure und unter den Bedingungen, unter welchen der trimere Aldehyd vollständig monomerisiert, zeitlich unveränderlich sind.

Nichtsdestoweniger zeitigten einzelne unserer Zeitversuche merkwürdige und unreproduzierbare Ergebnisse, für die wir gegenwärtig keine Erklärung geben können. So zeigte ein Reaktionsgemisch, das pro Liter 0·1 Mol Triform und 0·25 Mol Sulfonsäure enthielt, und das bei 45° beobachtet wurde, zunächst normales Verhalten. Der „Verbrauch" V an 0·1 norm. HCl war nach etwa 34 Tagen auf 35 cm³ gestiegen und die Koeffizienten erster Ordnung zeigten bis dahin gute Konstanz. Gegen alle Erwartung sank aber von da ab der Verbrauch V und war nach weiteren 30 Tagen auf $V = 11$ cm³ zurückgegangen. Da das V ein Mass ist für den vorhandenen monomeren Aldehyd, so muss letzterer gegen Ende der Reaktion wieder abgenommen haben. Das naheliegendste war es, an ein Entweichen von Aldehyddampf aus den Einschmelzröhrchen zu denken. Aber abgesehen davon, dass gegen letztere Annahme der normale Verlauf während der ersten 34 Tage sprach, können wir eine Undichtheit zwar bei einzelnen, nicht aber bei allen Röhrchen zugeben. Möglicherweise wird die Polymerisierung und Depolymerisierung der Aldehyde neben Säuren auch durch andere Katalysatoren und Spurenkatalysatoren in vorläufig noch unkontrollierbarer Weise beeinflusst. Sicherlich gehört der reversible Polymerisierungsvorgang der Aldehyde noch zu den dunkelsten Kapiteln der organischen Chemie. Bei unseren Messungen zeigte sich der abnormale Verlauf entweder nicht oder erst gegen Ende der Reaktion. Er entspricht also einer sehr langsamen Folgewirkung, die die Hauptreaktion zu Anfang, die Hydrolyse der trimeren Aldehyde, in bezug auf das Messergebnis nicht wesentlich tangiert.

Die Anfangskonzentration an Paraldehyd war in allen Versuchen $^1/_{30}$. Unter s steht die Katalysatorsäurekonzentration, unter k' die oben erwähnte Konstante, unter k_s die auf $s = 1$ bezogene „Konstante der sauren Verseifung", unter Exp. der Experimentator, unter ϑ die Messtemperatur in Graden Celsius.

Die Anfangskonzentration an Triform war 0·1. Letztere, sowie die Konzentration der Katalysatorsäure wurden wegen der Langsamkeit der Hydrolyse grösser gewählt als beim Paraldehyd. Dasselbe gilt für die Temperatur. Bei 25° geht die Triformhydrolyse derart langsam vor sich, dass ein gesichertes Messergebnis bei dieser Temperatur schwer zu erzielen war.

Unsere Messergebnisse am Paraldehyd sind die folgenden:

ϑ	s	$10^4 k'$	k_s	Exp.
15	0·1	0·765	0·00176	Sch.
25	0·1	3·73	0·00859	„
25	0·05	1·76	0·00810	„
35	0·05	6·91	0·0318	„
15	0·05	0·313	0·00144	St.
25	0·05	1·72	0·00792	„
35	0·05	7·34	0·0338	„

Die Messergebnisse am Triform sind:

ϑ	s	$10^5 k'$	$10^5 k_s$	Exp.
35	0·5	0·244	1·124	St.
45	0·5	1·258	5·794	„
35	0·5	0·264	1·216	Sch.
45	0·5	1·42	6·540	„
55	0·5	5·23	24·1	„

Als Mittelwerte aus allen Messungen folgen somit für die Hydrolyse des Paraldehyds:

ϑ	15	25	35
k_s	0·00160	0·00820	0·0328

und für die Hydrolyse des Triforms die Konstanten:

ϑ	35	45	55
$10^5 k_s$	1·17	6·17	24·1

Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden nach dem von dem einen von uns[1]) dargelegten Rechenverfahren extrapoliert, und

[1]) A. Skrabal, Monatsh. Ch. **63**, 23. 1933. In der Tabelle auf S. 27 dieser Arbeit sind die Zahlen infolge der Benutzung eines unrichtigen Logarithmus, der durch die ganze Rechnung verwendet wurde, ungenau. Nach Richtigstellung resultiert, z. B. für A_0 unter (1), der Wert $A_0 = 7386·3$, der nunmehr in die unter ϑ kommenden Werte von A_0 hineinfällt. Dasselbe gilt für die übrigen Konstanten. Das Ergebnis der Arbeit wird durch den Rechenfehler nicht berührt.

zwar für Paraldehyd nach der Seite höherer, für Triform nach der Seite tieferer Temperaturen. Die Extrapolation wurde vorgenommen, um die k_s der beiden Trimeren in dem Temperaturgebiet von 15° bis 55° vergleichen zu können.

Der Zusammenhang zwischen k_s und der absoluten Temperatur $T = 273 + \vartheta$ lässt sich durch die VAN 'T HOFFsche Formel:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + CT + J \qquad (1)$$

und die KOOIJsche Formel:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + J \qquad (2)$$

genügend genau beschreiben.

Für den Paraldehyd berechnet sich:

$$\log k_s = -\frac{14225{\cdot}3}{T} - 0{\cdot}09478\,T + 73{\cdot}895$$

$$\log k_s = -\frac{22236}{T} - 126{\cdot}85 \log T + 386{\cdot}38$$

und für den Triform:

$$\log k_s = -\frac{20941}{T} - 0{\cdot}141595\,T + 106{\cdot}669$$

$$\log k_s = -\frac{35647}{T} - 210{\cdot}18 \log T + 633{\cdot}86.$$

Die nach diesen Formeln extrapolierten Werte sind:

ϑ	15	25	45	55
k_s (1)	0·000000150	0·00000159	0·105	0·274
k_s (2)	0·000000142	0·00000159	0·105	0·289

wo die Konstanten für 15 und 25° für Triform, für 45 und 45° für Paraldehyd gelten. Man sieht, dass die beiden Formeln, nach VAN 'T HOFF und nach KOOIJ, bei der Extrapolation um 10° indentische, um 20° ähnliche Werte liefern. In Ansehung dieser Übereinstimmung sind die extrapolierten Geschwindigkeitskoeffizienten nicht wesentlich ungenauer als die gemessenen, so dass wir auch mit den extrapolierten Werten operieren dürfen. Unter den letzteren wollen wir den nach der Formel (1) berechneten den Vorzug geben, denn die Formel (1) ergibt für $\log k$ eine dreistellige, die Formel (2) eine zweistellige Mantisse.

In der folgenden Übersicht bedeutet P Paraldehyd, T Triform, Q_{10} das Verhältnis der k_s für zwei um 10° auseinanderliegende Tempera-

turen, V das Verhältnis von k_s für Paraldehyd und Triform und V_{10} das Verhältnis von V für zwei um 10° auseinanderliegende Temperaturen.

	ϑ	15	25	35	45	55
P	k_s	0·00160	0·00820	0·0328	0·105	0·274
	Q_{10}	—	5·12	4·00	3·20	2·61
T	$10^5 k_s$	0·0150	0·159	1·17	6·17	24·1
	Q_{10}	—	10·60	7·36	5·28	3·91
$P:T$	V	10665	5157	2803	1702	1137
	V_{10}	—	2·07	1·84	1·65	1·50

Die Übersicht lehrt, dass der „Temperaturquotient“ Q_{10} bei beiden Trimeren mit steigender Temperatur fällt, und dass der langsamer reagierende Triform eine grössere Temperaturabhängigkeit aufweist als der rascher hydrolysierende Paraldehyd, in Übereinstimmung mit der „Parameterregel“[1]).

Die bisherigen Messungen, die fast durchwegs bei 25° angestellt wurden, haben ergeben, dass die Verhältniszahl q, die angibt, um wievielmal das Acetal des Acetaldehyds rascher hydrolysiert als das Formal desselben Alkohols, ungefähr konstant, im Mittel $q = 6400$ ist. Die bisher äussersten Grenzen sind $q = 2500$ für die cyclischen Acetale des Trimethylenglykols[2]) und $q = 11\,000$ für Methylalkohol. In diese Grenzen fällt auch das $q = 8170$, das sich aus den neuen Messungen von M. H. Palomaa und A. Salonen[3]) an dem Acetal und Formal des Äthylalkohols ergibt.

Unsere Trimeren sind mit obigen Acetalen nicht streng vergleichbar, denn der Paraldehyd ist das Acetal des Alkohols I, der Triform das Formal des Alkohols II. Sie sind also das Acetal bzw.

$$\begin{array}{cc} CH_3CH(OH) & CH_2(OH) \\ | & | \\ O & O \\ | & | \\ CH_3CH(OH) & CH_2(OH) \\ \text{I} & \text{II} \end{array}$$

[1]) Vg. A. Skrabal, Monatsh. Ch. **37**, 495. 1916. [2]) R. Leutner, Monatsh. Chem. **60**, 317. 1932. [3]) M. H. Palomaa und A. Salonen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 424. 1934.

das Formal verschiedener Alkohole. Weil aber der Einfluss der Alkoholkomponente im Verhältnis zu dem der Aldehydkomponente in der Regel gering ist, können wir das V unserer Tabelle mit dem q der bisherigen Messungen in eine Parallele stellen.

In der Tat zeigt sich, dass V und q ungefähr gleich sind. Wie die Acetale des Acetaldehyds einige tausendmal rascher hydrolysieren als die des Formaldehyds, so hydrolysiert auch das Trimere des Acetaldehyds einige tausendmal rascher als das des Formaldehyds. Unsere Tabelle lehrt aber weiters, dass das V mit der Temperatur variabel ist, und dasselbe wird sich mutmasslich auch für den Faktor q ergeben, wenn einmal Messungen bei verschiedenen Temperaturen vorliegen werden[1]).

Besonders bemerkenswert aber ist es, dass das V_{10} denselben Gang aufweist wie das Q_{10}, indem sich beide Verhältniszahlen mit fortschreitender Temperatur dem Werte 1 als Grenzwert zu nähern scheinen. Das V und das q, die mit der Alkoholkomponente merklich variieren, scheinen bei entsprechend hoher Temperatur von der Alkoholkomponente wirklich unabhängig und also konstant zu werden. Bei entsprechend hoher Temperatur dürften die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit von besonders einfacher Gestalt sein. Dafür sprechen auch die Beobachtungen, die an der Hydrolyse der einfachen Äther gemacht worden sind[2]).

Leider gelangt man in Verfolgung dieses Zieles in das Gebiet unmessbar rascher Reaktionsgeschwindigkeiten, welch letzteres in der Regel nur durch Extrapolation erschliessbar ist. Wenn jedoch die Messungen im zugänglichen Gebiete entsprechend genau und über ein entsprechend weites Temperaturintervall ausgedehnt werden, sind auch die extrapolierten Werte noch gehörig zuverlässig.

Für derartige Studien ist die Hydrolyse der Stoffe mit ätherartigem Sauerstoffatom besonders geeignet, weil die Geschwindigkeit der letzteren mit der chemischen Natur des Reaktanten ausserordentlich variiert. Die folgende, für 25° geltende Übersicht, gibt Auskunft über diese Variationsbreite. Die Messungen sind alle aus dem Grazer Institute.

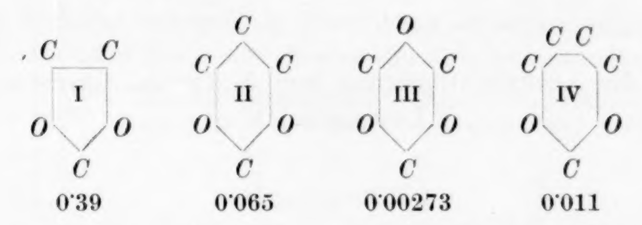
---

[1]) In der Tat folgt aus den Messungen von PALOMAA und SALONEN (loc. cit.) 8170 für 25° und 6870 für 35°. [2]) Vgl. A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Monatsh. Ch. **63**, 1. 1933.

Äther	Gruppenkonstante $k_s^1(25°)$
$C_2H_5OC_2H_5$	0·0000000000146
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	0·000000000659
$CH_2:CHOC_2H_5$	173
$CH_2(OCH_3)_2$	0·00076
$CH_2(OC_2H_5)_2$	0·0065
$CH_3CH(OCH_3)_2$	8·5
$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	30·0
$(CH_3)_2C(OCH_3)_2$	18500
$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$	67500
$HC(OC_2H_5)_3$	23400
$CH_3C(OC_2H_5)_3$	330000
$(CH_2O)_2CH_2$	0·00010
$(CH_2O)_2CHCH_3$	0·39
$CH_2(CH_2O)_2CH_2$	0·0000265
$CH_2(CH_2O)_2CHCH_3$	0·065
$(CH_2O)_3$	0·00000053
$(CH_3CHO)_3$	0·00273
$CH_2(OCH_2)_2C(CH_2O)_2CH_2$	0·000000245
$CH_3CH(OCH_2)_2C(CH_2O)_2CHCH_3$	0·0015
$(CH_2)_2(CH_2O)_2CHCH_3$	0·011

Die Tabelle enthält die Hydrolysenkonstanten der ätherartigen Körper, der einfachen Äther, der acyclischen und cyclischen Acetale (Ketale) und der Orthocarbonsäureäther. Weil die einzelnen Äther ungleichwertig sind, wurde die auf ein Äthersauerstoffatom reduzierte Gruppenkonstante k_s^1 angegeben. Sie umfasst einen Bereich von mehr als 16 Zehnerpotenzen. Künftige Untersuchungen dürften diesen Bereich noch erweitern. In den bisherigen Bereich kommen auch die Konstanten der beiden Aldehydtrimeren zu liegen.

Ihrer Geschwindigkeit nach fallen letztere in die Gruppe der cyclischen Acetale. Das steht im Einklang mit ihrer Ringkonstitution. Ihr 6-Ring III wird weniger rasch aufgespalten als der 5-Ring I der Acetale des Äthylenglykols und der 7-Ring IV der Acetale des Tetramethylenglykols. Ihre Hydrolysegeschwindigkeit ist ungefähr die gleiche wie die des 6-Ringes II, indem dieselbe zwischen der der Trimethylenglykolacetale und der der Pentaerythritacetale zu liegen kommt. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Aldehydtrimeren bestätigt also ihre Konstitution. Umgekehrt könnte man bei unbekannter Konstitution aus der Geschwindigkeit auf die Konstitutionsformel schliessen.



Die unter den Ringsystemen stehenden Geschwindigkeiten beziehen sich auf die Acetale des Acetaldehyds. Sie sind gleichzeitig ein relatives Mass — und zwar ein kinetisches Mass — für die „Ringspannung". Die relativen Werte der letzteren ändern sich, wie die relativen Geschwindigkeiten, sicher mit der Temperatur. Vergleicht man noch die Geschwindigkeit des Äthyläthers ($1{\cdot}46 \cdot 10^{-11}$) mit der des Vinyläthyläthers[1]) (173), so erhält man ein Mass für die ungeheuere Spannung der olefinischen Doppelbindung.

[1]) Die Messungen sind noch unveröffentlicht.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Über die Auskristallisierung von *NaBr* aus übersättigten Lösungen. II[1]).

Von

Z. C. Mutawtschiew.

(Eingegangen am 17. 4. 34.)

Vorliegende Arbeit enthält experimentelle Angaben über die Ausscheidung von $NaBr \cdot 2\,H_2O$ und $NaJ \cdot 2\,H_2O$ über Galenitkristallen. Es wird auch eine untere Grenze für den Umwandlungspunkt $NaJ \cdot 2\,H_2O - NaJ$ (65˙5° C) gegeben.

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich gemeinsam mit Herrn Stranski festgestellt, dass die Auskristallisierung von *NaBr* aus übersättigten Lösungen über verschiedenen Kristallarten als Unterlage noch stark von der Reinheit der verwendeten Kristalle abhängt. Speziell beim Fall der Galenitkristalle (*PbS*) konnte das verschiedene Verhalten der verschiedenen verwendeten Arten von Galenit auf Beimengungen im letzteren zurückgeführt werden.

Die Verfolgung dieses Falles, welcher wegen der Gitterübereinstimmung von *PbS* und *NaBr* ein grösseres Interesse verdient, wurde von mir weiter fortgesetzt, wobei sich noch folgende interessante Ergebnisse herausstellten. — Gleichzeitig wurden auch Versuche mit übersättigten Lösungen von *NaJ* angestellt. — Hier seien nur die Resultate mit drei Arten von Galenit wiedergegeben, die als typisch betrachtet werden können. *PbS* I mit Zusammensetzung: 86˙37 % *Pb* und 13˙45 % *S* (reinste Galenitart); *PbS* II mit Zusammensetzung: 82˙29 % *Pb*, 13˙80 % *S*, 0˙91 % *Fe*, 3˙12 % *Zn* (die Galenitkristalle waren im Mineral noch durch Chalkopyrit- und Sphaleritkristalle durchsetzt)[2]); *PbS* III mit Zusammensetzung: 70˙92 *Pb*, 11˙82 % *Zn*, 13˙91 % *S*, 1˙18 % *Fe*, 2˙02 % Gangart (diese Galenitart hat feine kristalline Struktur, zeigt keine Spaltbarkeit und lässt erst bei grösserer Auflösung Beimengungen erkennen)[3]).

---

[1]) Erster Beitrag: I. N. Stranski und Z. C. Mutawtschiew, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 135. 1930. [2]) Folgende Analyse einer Durchschnittsprobe vom ganzen Mineral lässt auf das relative Verhältnis der Beimengungen schliessen. Es wurde gefunden 56˙02 % *Pb*, 17˙17 % *Zn*, 10˙43 % *S*, 9˙94 % *Fe*, 5˙00 % *Cu*, 2˙60 Gangart, Spuren von *As*. [3]) Diese Galenitart verhält sich ähnlich wie diejenige, welche von Stranski und Kuleliew, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 467. 1929, verwendet worden ist.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie früher ausgeführt[1]). Die wesentlichsten davon sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Kristallart	Ausscheidungstemperatur für $NaBr \cdot 2\,H_2O$ in °C	Ausscheidungstemperatur für $NaJ \cdot 2\,H_2O$ in °C
PbS I	32	55
PbS II	42	62
PbS III	44·5	65·5

Das Auskristallisieren von $NaBr \cdot 2\,H_2O$ und $NaJ \cdot 2\,H_2O$ beginnt stets an Ecken und Kanten am *PbS* I und an Grenzlinien zwischen Galenit und Gangart (bzw. Chalkopyrit bei *PbS* II). Bei *PbS* III konnten solche Beobachtungen nicht näher gemacht werden. — Es wurde schon in der ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass unterhalb 30° C nur ganz selten *NaBr*-Ausscheidungen festzustellen sind, und dasselbe gilt für die Ausscheidung von $NaBr \cdot 2\,H_2O$ knapp unterhalb des Umwandlungspunktes (50·7° C)[2]).

In einem einzigen Falle, der sich nicht wieder reproduzieren liess, konnte ich die Ausscheidung von *NaBr*-Würfeln bei etwa 20° C beobachten. Erst nach geraumer Zeit beim Wiedererwärmen der Flüssigkeit, nicht aber beim gelinden Umrühren derselben, entstanden $NaBr \cdot 2\,H_2O$-Kristalle. Wahrscheinlich lässt sich dieses Resultat in Verbindung mit der Auslegung der Oswaldschen Stufenregel von Stranski und Totomanow[3]) deuten.

Die Regelmässigkeiten in der Erhöhung der Auskristallisierungstemperaturen beim $NaBr \cdot 2\,H_2O$ und bei $NaJ \cdot 2\,H_2O$, welche aus der Tabelle ersichtlich sind, stehen keineswegs in Beziehung zur Feinheit der Kristalle, sondern werden durch das Vorhandensein von Beimengungen beeinflusst, d. h. von der Schaffung neuer Grenzlinien, bzw. singulärer Punkte. Dies kann man schon aus der Tabelle der ersten Mitteilung ersehen[4]). Ich konnte dies auch dadurch nachweisen, dass ich die verschiedenen Kristalle noch verkleinerte, ohne dass sich eine Änderung der Auskristallisierungstemperatur dabei feststellen liess. Die Feinheit der natürlichen Galenitarten (*PbS* III) ist danach keineswegs die Ursache für die besonders kleine Übersättigung der Lösungen bei der Kristallausscheidung. Sie ist nur als eine Folge der besonders grossen Beimengung von *FeS*, *ZnS* usw., welche das

[1]) I. N. Stranski und Z. C. Mutawtschiew, loc. cit. [2]) I. N. Stranski und Z. C. Mutawtschiew, loc. cit. (vgl. auch Stranski und Totomanow, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 399. 1933). [3]) I. N. Stranski und D. Totomanow, loc. cit. [4]) I. N. Stranski und Z. C. Mutawtschiew, loc. cit., S. 137.

Vorhandensein von gewissen Grenzlinien bzw. von singulären Punkten bewirken, aufzufassen. Diese Ergebnisse stehen in engem Zusammenhang mit den neueren Ergebnissen aus dem Gebiete der heterogenen Katalyse [1]).

Dass die Ausscheidungstemperatur für PbS II und PbS III verschieden ausfällt, wenn auch die Differenz kleiner ist als zwischen den Ausscheidungstemperaturen für PbS I und PbS II, macht den Schluss erforderlich, dass bei PbS III Grenzlinien und singuläre Punkte auftreten, welche bei PbS II nicht vorhanden sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass der Umwandlungspunkt $NaJ \cdot 2\,H_2O - NaJ$ etwas höher als 65·5° C sein muss. Dies folgt aus der Tabelle, denn bei dieser Temperatur tritt schon eine Ausscheidung von $NaJ \cdot 2\,H_2O$ über PbS III auf, was aber eine, wenn auch minimale Übersättigung erfordert. Die in der Literatur als durchschnittliche Werte angegebenen Umwandlungspunkte sind also ganz sicher zu niedrig.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. STRANSKI meinen herzlichsten Dank für sein Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

[1]) Vgl. z. B. SCHWAB, G.-M., Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931. S. 193 ff.

Sofia, Chemisches Institut (physikalisch-chemische Abteilung) der Universität.

Über die Aciditäten der starken Säuren und die Methoden zu ihrer Bestimmung.

Von

A. Hantzsch.

(Eingegangen am 23. 4. 34.)

Da die Methode von B. BLASER, die Aciditäten der starken Säuren mit Hilfe von Unterphosphorsäure zu bestimmen, wesentlich andere Resultate ergeben hat, als vier andere Methoden, ist diese Säure, deren Konstitution noch nicht einmal sicher feststeht, kein geeignetes Substrat für Aciditätsbestimmungen.

Die vorliegende Arbeit ist veranlasst worden durch die Veröffentlichung von B. BLASER „Kinetische Messungen an konzentrierten Säuren[1]), deren Aciditäten von ihm durch ihre verschiedene Aktivität gegen Unterphosphorsäure bestimmt worden sind, wobei aber wesentlich andere Resultate erhalten wurden, als durch meine nach verschiedenen Methoden ausgeführten Untersuchungen. Wie in folgendem gezeigt werden wird, rühren diese Differenzen davon her, dass die oben angeführte Methode der Unterphosphorsäure-Hydrolyse weniger zuverlässig ist, als andere.

Für die experimentelle Behandlung und Lösung derartiger theoretischer Fragen liefern bekanntlich die Untersuchungen der einfachsten chemischen Vorgänge die sichersten Grundlagen. Die einfachste chemische Eigenschaft aller Säuren ist die Salzbildung: je stärker die Tendenz einer Säure zur Salzbildung und je grösser die Beständigkeit ihrer Salze ist, um so grösser ist ihre Acidität. Experimentell am einfachsten zu untersuchen ist die Salzbildung mit dem einfachsten schwachen Basenanhydrid, dem Wasser. Dieser zuerst durch Leitfähigkeitsbestimmungen quantitativ gemessene und rein physikalisch folgendermassen formulierte Vorgang $HX \rightarrow H^+ + X^-$ ist aber wegen der später von mir nachgewiesenen Nicht-Existenz freier H-Ionen chemisch dahin zu modifizieren, dass in diesen Lösungen Hydroxonium-Ionen bzw. Hydroxoniumsalze vorhanden sind. Säuren sind also um so stärker, je grösser unter gleichen Bedingungen die Konzentration und die Beständigkeit ihrer Hydroxoniumsalze ist. So bildet die Perchlorsäure als die stärkste Säure schon mit einem Molekül Wasser das im festen Zustande existenzfähige Monohydroxonium-Perchlorat $[ClO_4]H_3O$, dessen Salznatur dadurch bewiesen

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **167**, 441 bis 452. 1933.

worden ist, dass es röntgenographisch die analoge Konfiguration besitzt wie das Ammonsalz $[ClO_4]H_4N$. Alle anderen Säuren bedürfen mehr Wasser unter Bildung von „Polyhydroxoniumsalzen" $X[H(OH_2)n]$. Im allgemeinen enthalten also wässerige Säurelösungen Gleichgewichte von Säurehydraten und Polyhydroxoniumsalzen $XH, nH_2O \rightleftarrows X[H(OH_2)m]$, deren Lage sich um so weiter nach der Seite der letzteren verschieben je stärker die betreffenden Säuren sind.

Im Gegensatz zu diesen Reaktionen zwischen chemisch einfachen Stoffen ist die von B. Blaser zur Grundlage seiner Messungen verwendete Unterphosphorsäure eine so merkwürdige Verbindung, dass ihre Konstitution auch nach seiner Ansicht nicht sicher feststeht. Von den von ihm neuerdings[1]) diskutierten vier Formeln (l c. S. 37) „scheinen die Formeln $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-P\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H}$ alle Reaktionen der Unterphosphorsäure am besten wiederzugeben" (l. c. S. 38). Allein die erste Formel ist deshalb ganz unwahrscheinlich, weil sie ein dreiwertiges Phosphoratom in Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen enthält, während doch bekanntlich phosphorige Säure PO_3H_3 und unterphosphorige Säure PO_2H_3 entsprechend den Srtukturformeln $H-P\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{OH}$ und $H_2-P\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH}$ fünfwertigen Phosphor enthalten. Und die zweite der obigen Formeln ist deshalb unrichtig, weil die Säure wegen der Existenz eines Tetranatriumsalzes und eines von Arbusow[2]) dargestellten Tetraäthylesters vierbasisch ist, dessen Strukturformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5O)_2}{O}\!\gg\!P-O-P\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$ dadurch bestätigt wird, dass er 1 Mol Halogen addiert und gleich der Unterphosphorsäure glatt zu Pyrophosphorsäure oxydiert wird[3]).

B. Blaser glaubt aber dennoch in der Unterphosphorsäure ein geeignetes Substrat für die Aciditätsbestimmungen gefunden zu haben; denn während nach meinen Messungen für die Stärke der wichtigsten starken einbasischen Säuren die Reihenfolge gilt:

$$ClO_4H > R \cdot SO_3H > ClH > NO_3H,$$

[1]) Z. anorg. Ch. **215**, 33 bis 43. 1933. [2]) Arbusow, J. pr. Ch. **130**, 111. 1931.

[3]) Dass bei Alkylierungen und Zurückbildung der ursprünglichen Säuren sich mit den Strukturformeln auch die Valenzen der Atome ändern können, zeigt sich z. B. beim Übergang von Sulfitsalzen SO_3Me_2 durch Methylierung in Sulfonsäureester $CH_3 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ neben Sulfitestern $SO(OCH_3)_2$ und umgekehrt, dass durch Verseifung aus ersteren Sulfonsäuren $CH_3 \cdot SO_2OH$ gebildet und aus letzteren Sulfite regeneriert werden.

behauptet er „die Säuren $R . SO_3H$ sind nach meinen Messungen stärker als Perchlorsäure".

Dies ist schon unvereinbar mit der wohl allgemein für richtig gehaltenen und unten experimentell begründeten Annahme, dass die Aciditäten aller einbasischen Säuren um so grösser sind, je negativer ihre Anionen sind, und dass danach das Anion ClO_4^- stärker negativ ist als die Anionen $R . SO_3^-$ und die Perchlorsäure überhaupt die stärkste Säure ist. Dies ist von A. WEISSBERGER und mir schon vor sieben Jahren durch unsere „Reaktionskinetischen Untersuchungen an starken Säuren" durch Messungen ihrer Inversionsgeschwindigkeiten von Rohrzuckerlösungen festgestellt worden[1]), was von B. BLASER nicht beachtet worden zu sein scheint. Deshalb sei die folgende Tabelle hier angeführt, in der die Zahlen die Inversionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Verdünnungen (v) bedeuten:

v	ClO_4H	BrH	$C_6H_5 \cdot SO_3H$	ClH	NO_3H	$CCl_3 \cdot CO_2H$	$CH_2Cl \cdot CO_2H$	HCO_2H
4	207	164	—	98	68·2	12·6	0·455	0·192
2	28·3	23·5	21·6	17·9	16·4	6·3	0·272	0·098
1	7·1	6·8	6·11	5·7	5·3	—	0·164	0·059
0·5	2·54	2·34	2·38	2·17	2·19	1·65	0·106	0·033

wonach also Benzolsulfonsäure erheblich schwächer ist als Perchlorsäure.

Ferner hat auch eine völlig verschiedene statische und daher eher genauere Methode wieder dieselbe Reihenfolge der Aciditäten ergeben: die Bestimmung der Molekular-Refraktion von Säuren in wässerigen Lösungen. Nach der Arbeit von F. DÜRIGEN und mir[2]) „über die chemische Veränderung von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten" ist, wie die Tabelle auf S. 432 veranschaulicht, Benzolsulfonsäure ebenfalls schwächer als Perchlorsäure, welch letztere auch hier wieder an der Spitze aller Säuren steht. Danach werden die Gleichgewichte $XH,nH_2O \rightleftarrows X(H_3O, H_2O)_{n-1}$ von ClO_4H schon durch 1 Mol H_2O, von $C_6H_5SO_3H$ erst durch etwa 7 Mol H_2O total auf die Seite der Hydroxoniumsalze verschoben; und die darauf folgenden Säuren werden erst durch eine um so grössere Zahl von Wassermolekülen refraktometrisch konstant, je schwächer sie sind: HBr durch etwa 50 Mol, HCl durch etwa 65 Mol, NO_3H durch etwa 90 Mol, $CCl_3 \cdot CO_2H$ durch etwa 120 Mol H_2O. Und die noch schwächeren einbasischen Carbonsäuren ordnen sich nach abnehmender Stärke symbat ihren Dissoziationskonstanten, wodurch die Richtigkeit und

[1]) Z. physikal. Ch. **125**, 251 bis 263. 1927. [2]) Z. physikal. Ch. **134**, 413 bis 452. 1928.

Genauigkeit dieser refraktometrischen Methode bestätigt wird. Die Aciditäten der einbasischen Säuren sinken also in der Reihenfolge: $ClO_4H > R \cdot SO_3H > C_6H_5 \cdot SO_3H > BrH > ClH > NO_3H > CCl_3 \cdot COOH > CCl_2H \cdot COOH > CH_2Cl \cdot COOH > CH_2Br \cdot COOH > CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH > H \cdot COOH > CH_3 \cdot COOH > CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Etwas später haben auch W. Langbein ich und[1]) durch Messungen der Katalyse des Diazoessigesters durch Säuren in Eisessig (l. c. S. 201 bis 202) bestätigt, dass alle Sulfonsäuren langsamer reagieren als Perchlorsäure, also schwächer sind, und dass erstere wieder um so schwächer werden, je weniger negativ ihre Anionen sind:

$$CCl_3 \cdot SO_3H > COH_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H > CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H > NO_3H > CCl_3 \cdot CO_2H.$$

Endlich liefert auch das Verhalten des oben erwähnten Unterphosphorsäure-Tetraäthylesters ein Beispiel dafür, dass aus Umsetzungen von Derivaten dieser Säure paradoxe Folgerungen gezogen werden könnten. Denn dieser Ester wird schon durch Wasser fast spontan unter grosser Wärmeentwicklung zur Säure hydrolysiert. Und da nach Blaser[2]) „Unterphosphorsäure unter dem Einflusse konzentrierter Mineralsäure in bequem messbarer Reaktion gemäss der Gleichung $H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$ hydrolysiert wird“, so könnte man daraus, dass Wasser mit ihrem Ester viel rascher und energischer reagiert, folgern, dass Wasser eine sehr starke Säure sei.

In kurzer Zusammenfassung: Die Bestimmung der Acidität starker Säuren durch Unterphosphorsäure hat B. Blaser wesentliche andere Resultate ergeben, als die vier von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Bestimmungen der Aciditäten: erstens durch ihr Verhalten zu Wasser, zweitens durch ihre Inversionsgeschwindigkeiten von Rohrzuckerlösungen, drittens durch refraktometrische Messungen, viertens durch ihr Verhalten gegen Diazoessigester.

B. Blaser hält aber dennoch daran fest, dass eine Säure, deren Konstitution von ihm selbst noch nicht festgestellt werden konnte, ein geeignetes Substrat für die Messungen der Stärke starker Säuren sein soll. Nach den obigen Darlegungen brauche ich wohl kein Urteil über diese Behauptung abzugeben.

---

[1]) W. Langbein, Über die Acidität der Säuren und ihre chemischen Veränderungen durch Lösungsmittel. Z. anorg. Ch. **204**, 193 bis 207. 1932. [2]) Blaser, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 442. 1933.

Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde.

23. Mitteilung[1]: Ein indirektes Verfahren zur Messung von Halbwertstufen und Grenzkurven.

Von

A. Thiel und D. Greig.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 12. 5. 34.)

In Fällen, in denen die Grenzzustände von Indikatoren nur in stark elektrolythaltigen Lösungen erhältlich sind, Grenzfarben und Halbwertstufen somit merkliche Salzfehler enthalten können, lassen sich durch Rechnung mit Hilfe der in salzarmen Lösungen gefundenen Daten die gewünschten Werte ermitteln. Das Verfahren ist auch dann von Vorteil, wenn die unmittelbare Messung von Grenzfarben durch die gegenseitige Überdeckung mehrerer Umschläge verhindert wird. Bei der praktischen Durchführung wird mit Nutzen von der Mischfarbenkolorimetrie unter Verwendung monochromatischer Beleuchtung Gebrauch gemacht.

Bei Indikatoren, deren Umschlag auf einer sehr schwach basischen oder einer sehr schwach sauren Funktion beruht, bildet sich im ersteren Falle der obere, im letzteren der untere Grenzzustand erst in stark ionenhaltiger Lösung aus, nämlich einerseits in relativ stark saurer, andererseits in relativ stark alkalischer Lösung. Die Folge davon ist, dass sich zum mindesten der Einfluss des Ionengehaltes auf die betreffende Grenzfarbe bemerkbar macht, gelegentlich aber auch schon Isobathmen des Umschlagsintervalls von merklichem Salzfehler betroffen werden, so dass die hieraus berechnete Halbwertstufe mit einem Salzfehler behaftet ist.

In derartigen Fällen kann man sich eines *indirekten* Verfahrens bedienen, um Halbwertstufen und Grenzkurven zu ermitteln. Es bedarf dazu der Messung mindestens zweier Isobathmen im Umschlagsintervall, bei denen noch kein merklicher Salzfehler zu erwarten ist. Aus ihnen und aus der anderen Grenzkurve kann man die Halbwertstufe und damit auch die unmittelbar unzugängliche Grenzkurve berechnen.

---

[1]) 22. Mitteilung: Thiel, A. und Coch, G., Über den Salzfehler einiger Indikatoren. Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 353.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist bereits an anderer Stelle[1]) angedeutet worden. Es hat sich jedoch bei der praktischen Anwendung des Verfahrens gezeigt, dass man zweckmässig einen ganz bestimmten Weg einschlägt, um zu den gewünschten Grössen zu gelangen, einen Weg, auf dem man in bequemer Weise zufällige Versuchsfehler durch Mittelbildung aus einer Reihe von Einzelwerten ausschalten kann. Dieser Weg wird im folgenden gewiesen.

Es möge ein schwach basischer Indikator vorliegen, dessen untere Grenzkurve (bei grossem Werte von p_H) bekannt ist, während die obere wegen der grossen Schwäche der basischen Funktion erst in relativ stark saurer Lösung erreichbar ist. Nennen wir α den Umschlagsgrad und bezeichnen wir damit den Bruchteil an unterer Grenzform des Indikators im Gemisch der beiden Farbformen an irgendeiner Stelle des Umschlagintervalls, so ergibt sich allgemein für das Farbgleichgewicht die Beziehung zur Säurestufe:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_u}{a_{H^+}} = \frac{K_u}{10^{-p_H}}, \tag{1}$$

wenn a_{H^+} die Aktivität des Wasserstoffions in der gegebenen Lösung, p_H die Säurestufe ($=-\log a_{H^+}$) und K_u die „Umschlagskonstante" des Indikators[2]) bedeutet.

Hat man für irgendeine Wellenlänge den Extinktionskoeffizienten ε_u für die untere und ε_0 für die obere Grenzform gefunden, sowie für zwei Isobathmen im Umschlagsintervall die Werte ε_1 und ε_2, so ergeben sich die zugehörigen Umschlagsgrade bekanntlich zu

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_u - \varepsilon_0} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{\varepsilon_u - \varepsilon_0}.$$

Ist nach unserer obigen Annahme ε_0 nicht direkt messbar, so kann man somit auch nicht unmittelbar α_1 und α_2 bestimmen, sondern nur eine Verhältniszahl, nämlich

$$\frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} = \frac{\varepsilon_u - \varepsilon_1}{\varepsilon_u - \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_u}{\varepsilon_2 - \varepsilon_u}. \tag{2}$$

Die für die beiden Isobathmen im Umschlagsintervall geltenden Gleichungen

$$\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{K_u}{10^{-p_{H_1}}} \tag{3a}$$

und

$$\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{K_u}{10^{-p_{H_2}}} \tag{3b}$$

[1]) Thiel, A. und Diehl, R., Marburger Sitzungsber. **64** (1929) 86.

[2]) Thiel, A. und Coch, G., Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 356.

gestatten mithin in Gemeinschaft mit der Gleichung (2), die zur Eliminierung von α_1 (oder von α_2) dient, die beiden Unbekannten (K_u und α_2 oder α_1) zu berechnen.

Mit K_u ist dann auch die Halbwertstufe $p_{H^{1/2}} = -\log K_u$ bekannt. Aus den α-Werten ergibt sich der für die unbekannte Grenzform gültige Extinktionskoeffizient ε_0 auf Grund der Beziehungen

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_u - \varepsilon_0} \quad \text{oder} \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{\varepsilon_u - \varepsilon_0}.$$

Für die praktische Durchführung dieser Rechnungen empfiehlt sich folgendes Vorgehen.

Wir gehen wieder von den vorstehend erwähnten beiden Isobathmen des Umschlagsintervalls aus und nehmen aushilfsweise an, die obere dieser Isobathmen, also die für p_{H1} gültige, sei obere Grenzkurve. Dann lässt sich aus den für sie und aus den für die untere Grenzkurve gültigen Extinktionswerten leicht berechnen, welcher Bruchteil an dem für die obere Isobathme (J_1) gültigen Farbformengemisch (den Bruchteil α_1 der unteren Grenzform, dem Zahlenwerte nach vorläufig unbekannt, enthaltend) im Farbzustande der unteren Isobathme (J_2, mit dem vorläufig noch unbekannten Bruchteile α_2 an unterer Grenzform) vorhanden ist. Wir wollen diesen Bruchteil an dem Farbgemisch von J_1 mit $1-\beta$ bezeichnen, so dass also der Bruchteil β auf den weiteren Gehalt an unterer Grenzform im Gemisch von J_2 entfallen würde.

β ergibt sich unmittelbar aus den Messungen zu $\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_u - \varepsilon_1}$, $1-\beta$ mithin zu $\frac{\varepsilon_u - \varepsilon_2}{\varepsilon_u - \varepsilon_1}$.

Wenn das Farbgemisch von J_1 einen Gehalt von α_1 an unterer Grenzform besitzt, so kommt im Gemisch J_2 offenbar zu dem Bruchteile β an unterer Grenzform noch der auf den Anteil $1-\beta$ des Farbgemisches J_1 (im Gemisch von J_2) entfallenden Bruchteil $\alpha_1 \cdot (1-\beta)$ hinzu. Das Gemisch J_2 enthält mithin im ganzen $\beta + \alpha_1 \cdot (1-\beta)$ an unterer Grenzform, und wir gelangen somit zu den beiden Gleichungen

$$\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{K_u}{a_{H_1^+}} \tag{4a}$$

und

$$\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{\beta + \alpha_1 \cdot (1-\beta)}{1 - [\beta + \alpha_1 \cdot (1-\beta)]} = \frac{K_u}{a_{H_2^+}}. \tag{4b}$$

Indem man (4a) und (4b) nach K_u auflöst und die beiden Ausdrücke gleichsetzt, erhält man

$$\frac{\alpha_1 \cdot a_{H_1^+}}{1-\alpha_1} = \frac{(\beta + \alpha_1 - \alpha_1 \cdot \beta) \cdot a_{H_2^+}}{1 - \beta - \alpha_1 + \alpha_1 \cdot \beta} \tag{5}$$

und, indem man beachtet, dass der Nenner der rechten Seite das Produkt von $1-\alpha_1$ und $1-\beta$ darstellt, durch beiderseitige Multiplikation mit $1-\alpha_1$ weiterhin

$$\alpha_1 \cdot a_{H_1^+} = \frac{(\beta + \alpha_1 - \alpha_1 \cdot \beta) \cdot a_{H_2^+}}{1-\beta}. \tag{6}$$

Diese Gleichung ergibt, nach α_1 aufgelöst:

$$\alpha_1 = \frac{a_{H_2^+}}{a_{H_1^+} - a_{H_2^+}} \cdot \frac{\beta}{1-\beta}. \tag{7}$$

Für den Fall, dass nicht die obere, sondern die untere Grenzkurve die unbekannte ist, kann man eine ganz analoge Entwicklung durchführen, wobei $\alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_u - \varepsilon_0}$, $\alpha_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{\varepsilon_u - \varepsilon_0}$, $\beta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}$ zu setzen ist.

Wir haben hier J_2 als provisorischen Grenzzustand (mit einem unbekannten Gehalt α_2 an der unteren Grenzform) zu wählen und das Farbgleichgewicht in J_1 auf Grund der Festsetzung auszudrücken, dass hier der Bruchteil β von dem Grenzfarbgemisch J_2 neben dem Bruchteil $1-\beta$ von der oberen Grenzform vorhanden sein soll. Demgemäss erhalten wir nunmehr:

$$\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{K_u}{a_{H_2^+}} \tag{8a}$$

und

$$\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \frac{\beta \cdot \alpha_2}{1-\beta \cdot \alpha_2} = \frac{K_u}{a_{H_1^+}}. \tag{8b}$$

Die Auflösung nach α_2 führt in analoger Weise, wie oben für α_1 gezeigt, zu dem Ausdruck

$$\alpha_2 = \frac{a_{H_1^+}}{a_{H_1^+} - a_{H_2^+}} - \frac{a_{H_2^+}}{\beta \cdot (a_{H_1^+} - a_{H_2^+})}. \tag{9}$$

In beiden Fällen, ob man also Gleichung (7) oder Gleichung (9) benutzt, kann man mithin den zu jeder der beiden angewandten Säurestufen gehörigen Umschlagsgrad und daraus in bekannter Weise die Halbwertstufe des Indikators (oder seine Umschlagskonstante $K_u = 10^{-p_H{}^{1/2}}$) in einfacher Rechnung herleiten, weiterhin dann auch den zu jeder einzelnen Wellenlänge gehörigen Extinktionskoeffizienten für die vorher unbekannte Grenzkurve und kann somit letztere konstruieren. Damit ist aber die gestellte Aufgabe gelöst.

Wie man aus den Gleichungen (7) und (9) ersieht, hängt die Genauigkeit der Ermittlung von α ausser von der Genauigkeit, mit der die Säurestufen gemessen werden können, nur noch von der Genauigkeit der β-Messung ab. Diese steigert man in üblicher Weise, indem man eine Reihe von Messungen mit monochromatischem Licht an

verschiedenen Stellen des Spektrums ausführt und aus den Ergebnissen das Mittel bildet. Hierbei legt man den Einzelergebnissen entsprechend der Grösse der zu erwartenden Versuchsfehler ein verschiedenes Gewicht bei[1]).

Wenn man die Umschlagsgrade nach irgendeinem absoluten Messverfahren ermittelt, etwa indem man die Extinktionen der Grenzlösungen und diejenige der Zwischenlösung spektralphotometrisch misst, muss man für jeden Wert eines Umschlagsgrades nicht weniger als drei Einzelmessungen benutzen. Dadurch erhöht sich unter Umständen der begangene Messfehler in unerwünschter Weise. Wesentlich einfacher und zudem genauer wird nach unseren Erfahrungen die Messung, wenn man zur Bestimmung des Umschlagsgrades das Verfahren von GILLESPIE anwendet und zu seiner Durchführung eines der besten und modernsten Mischfarbencolorimeter benutzt, wie es in Gestalt des Universalcolorimeters von E. LEITZ zur Verfügung steht[2]). Wenn man dann auch noch mit spektral zerlegtem Lichte arbeitet, indem man die dem genannten Colorimeter für die Zwecke der Absolutcolorimetrie[3]) beigegebene Beleuchtungsvorrichtung mit Spektralfiltersatz anwendet, macht man sich alle Vorteile der spektralphotometrischen Messung zunutze unter gleichzeitiger Ausschaltung der Fehlerquellen, die in der Notwendigkeit der Verwendung von drei Extinktionswerten für einen einzigen Wert eines Umschlagsgrades begründet liegen. Die im folgenden mitgeteilten Messungsergebnisse sind nach dem vorstehend gekennzeichneten neuen Verfahren, das wir „spektrale Mischfarbencolorimetrie" nennen, erzielt worden.

Es sei noch bemerkt, dass man statt der Aktivitätswerte a_{H^+} auch die H^+-Konzentrationen benutzen darf, falls man für Konstanz der Ionenstärke und demgemäss für Konstanz des Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions sorgt. Der Aktivitätskoeffizient selbst hebt sich dann in den Gleichungen (7) und (9) heraus.

Zur Prüfung unseres Rechenverfahrens haben wir es auf ein mit grosser Sorgfalt von G. COCH untersuchtes Beispiel[4]), den Umschlag des Methylorange in Gegenwart von 2 mol. $NaCl$, angewandt.

Von den dort mitgeteilten Werten haben wir die auf die obere Grenzkurve (in 0·1 norm. HCl) bezüglichen als bekannt und die auf

[1]) THIEL, A., DASSLER, A. und WÜLFKEN, F., Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. **18** (1924) 127. [2]) THIEL, A., Marburger Sitzungsber. **65** (1930) 159; **66** (1931) 37. [3]) THIEL, A. und DIEHL, R., Marburger Sitzungsber. **67** (1932) 11. [4]) COCH, G., Zur Kenntnis des Salzfehlers von Indikatoren (Diss. Marburg 1930), S. 20/21.

die untere Grenzkurve (in 0·1 norm. *NaOH*) bezüglichen als unbekannt angesehen. Wir haben ferner den Zustand in der Pufferstufe 4·30 als provisorischen unteren Grenzzustand benutzt und die Pufferstufen 3·80 und 3·57 als Zwischenlösungen behandelt.

Wir finden dann β (Prozente Grenzzustand von Stufe 4·30) an sieben Stellen im Wellenlängengebiet zwischen 436 und 560 mμ in der Pufferstufe 3·57 zwischen 50·0 und 56·2, im Mittel zu 51·3%, in der Pufferstufe 3·80 zwischen 68·4 und 72·3, im Mittel zu 69·3%. Bei der Mittelbildung wurden die „Gewichte" der einzelnen β-Werte entsprechend der Grösse der gemessenen Extinktionswerte abgestuft (weil die unvermeidlichen Versuchsfehler um so stärker ins Gewicht fallen, je kleiner die gemessenen Extinktionswerte selbst sind). Aus den zusammengehörigen Werten

a) $\beta = 0·513$; $p_{H_1} = 3·57$; $p_{H_2} = 4·30$ einerseits und

b) $\beta = 0·693$; $p_{H_1} = 3·80$; $p_{H_2} = 4·30$ anderseits berechnet sich

nach der Gleichung (9) für die Stufenlösung 4·30:

a) $\alpha_2 = 0·812$
b) $\alpha_2 = 0·783$ Mittel: $\alpha_2 = 0·798$.

Daraus ergibt sich $p_{H^{1/2}} = 3·70$, während Coch mit Hilfe der von ihm gemessenen unteren Grenzkurve den Wert 3·73 für die Halbwertstufe des Methylorange in 2 mol. *NaCl* ableitet.

Auf Grund der Kenntnis von $\alpha_2 = 0·798$ für die Säurestufe 4·30 kann man aus den für diese Lösung geltenden Extinktionswerten und denen der oberen (roten) Grenzform nun auch die untere (gelbe) Grenzkurve berechnen und das Ergebnis mit den von Coch gemessenen Werten vergleichen. Diese Zahlen sind in der Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1. Berechnete und gemessene Extinktionskoeffizienten ($10^{-2}\,\varepsilon$) für Methylorange in 2 mol. *NaCl* (untere Grenzkurve).

λ (mμ):	436	450	500	513	527	546	560	—
$10^{-2}\,\varepsilon$	229	256	193	134	75	34	15	berechnet
	227	258	190	132	76	28	10	gemessen

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, ausgezeichnet.

Bei dem umgekehrten Verfahren, d. h. bei der Berechnung der oberen (roten) Grenzkurve mit Hilfe der Gleichung (7), wobei als provisorische obere Grenzkurve die Isobathme für Stufe 3·57, als Zwischen-

kurven die Isobathmen für die Stufen 3·80 und 4·30 dienen und die Rechnung mit Hilfe der bekannten unteren Grenzkurve durchgeführt wird, fallen die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Grenzkurve etwas grösser aus, wie die Zusammenstellung in Tabelle 2 erkennen lässt.

Tabelle 2. Berechnete und gemessene molare Extinktionskoeffizienten ($10^{-2}\varepsilon$) des Methylorange in 2 mol. *NaCl* (obere Grenzkurve).

λ (mμ):	436	450	500	513	527	546	560	—
$10^{-2}\varepsilon$	81	147	503	511	477	339	168	berechnet
	77	144	489	496	461	321	142	gemessen

Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass hier die unvermeidlichen Versuchsfehler vergrössert erscheinen, weil die provisorische Grenzkurve (Stufe 3·57) nur rund 58% der roten Grenzform enthält, mithin eine recht weite Extrapolation auf die reine obere Grenzform erforderlich wird.

Es empfiehlt sich daher in jedem Falle, als provisorische Grenzform ein nicht allzuweit von der wirklichen Grenzform entferntes Farbformgemisch zu wählen.

Anwendungen.

Das vorstehend dargelegte und an vorhandenem Messungsmaterial nachgeprüfte Verfahren wurde nun auf eine Reihe von Beispielen angewandt, bei denen sich Grenzkurven nicht unmittelbar messen lassen, oder doch nur unter Bedingungen, welche die Möglichkeit einer Entstellung der Ergebnisse durch Salzfehler in sich schliessen. Wir wählten dazu den zweiten (in stark saurer Lösung erfolgenden) Umschlag des Thymolblau und den analogen Umschlag des *o*-Kresolrot. Ferner untersuchten wir auf gleiche Weise den (normalen) ersten Umschlag des Methylrot, bei dem sich ja die obere Grenzkurve (Rot I) nicht beobachten lässt, weil noch vor Vollendung dieses Umschlages ein zweiter Umschlag (von Rot I nach Rot II), sich überlagernd, eintritt.

In allen Fällen wurden die Umschlagsgrade nach dem Verfahren der „spektralen Mischfarbencolorimetrie“ gemessen, während die Extinktionsmessungen mit dem Absolutcolorimeter (und Graulösung als Lichtschwächungsmittel) ausgeführt wurden.

a) Thymolblau.

Als untere (gelbe) Grenzlösung diente ein Acetatpuffer der Stufe 4·65 und der Konzentration 0·1 mol. Als provisorische obere Grenzlösung wählten wir 0·1 norm. *HCl*; ihr Gehalt an gelber Grenzform (100 α%) wurde nach der Gleichung (7) bestimmt, indem drei verschiedene Zwischenlösungen, Gemische von *HCl* und *NaCl*, die sämtlich insgesamt 0·1 mol. für Elektrolyt waren, mit Hilfe der spektralen Mischfarbencolorimetrie auf ihren Gehalt an der gelben Grenzfarbe (Bruchteil β) und an der provisorischen oberen Grenzfarbe (Bruchteil $1-\beta$) untersucht und dann zu drei Kombinationen mit der provisorischen oberen Grenzlösung benutzt werden. Die so berechneten Einzelwerte von α wurden zu einem Mittel vereinigt, das zur Berechnung der Halbwertstufe diente.

Zur Lösung der Gleichung (7) hätte es eigentlich der Kenntnis der a_{H^+}-Werte bedurft. Jedoch wurden hier, was bereits auf S. 197 als zulässig bezeichnet worden ist, statt der Aktivitäten die Konzentrationen der Säure eingeführt, weil der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions angesichts der konstant gehaltenen Ionenstärke als konstant gelten darf.

Die Messungsergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Mischungsverhältnisse der gelben und der provisorischen roten Grenzform des Thymolblau in einigen Zwischenlösungen.

	Zwischenlösung	β = % Gelb			
		λ (mμ): 531	551	569	Mittel
I.	0·05 norm. *HCl* + 0·05 norm. *NaCl*	19·5	19·7	19·8	19·7
II.	0·03 „ *HCl* + 0·07 „ *NaCl*	37·9	37·6	37·5	37·7
III.	0·01 „ *HCl* + 0·09 „ *NaCl*	68·7	69·0	69·0	68·9

Hieraus berechnet sich der Gehalt der provisorischen oberen Grenzlösung an gelber Grenzform zu

I. $\alpha = 24·5$ %
II. $\alpha = 25·9$ %
III. $\alpha = 24·6$ %,
im Mittel $\alpha = 25·0$ % Gelb.

Die Säurestufe dieser Lösung (0·1 norm. *HCl*) setzen wir entsprechend den Aktivitätsangaben von Lewis und Randall[1]) mit 1·08

[1]) Lewis und Randall, Thermodynamik. S. 329.

ein und erhalten danach in bekannter Weise für die Halbwertstufe des zweiten Umschlages des Thymolblau den Wert

$$p_{H^{1}/_{2}} = 1{\cdot}08 + 0{\cdot}48 = 1{\cdot}56.$$

Zum Vergleich seien die Messungen von W. C. Holmes und E. F. Snyder[1]) herangezogen, die für $p_{H^{1}/_{2}}$ den Mittelwert 1·5 (Einzelwerte zwischen 1·46 und 1·54) lieferten[2]). Da die genannten Autoren als obere Grenzlösung 2·5 norm. *HCl* benutzt haben, kann bei der vorliegenden befriedigenden Übereinstimmung keine merkliche Differenz zwischen der in dieser Lösung gefundenen und der nach unseren Werten als Grenzkurve berechenbaren Isobathme bestehen. Wir haben diese Folgerung geprüft, indem wir selbst absolutcolorimetrische Extinktionsmessungen ausführten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 vereinigt.

Tabelle 4. Extinktionsmessungen an Thymolblau (überall $10^{-2}\,\varepsilon$).

λ (mμ):	436	451	461	492	509	531	551	569
Untere Grenzform (in Stufe 4·65)[3])	141	133	121	65	42	17	6·5	—
0·1 norm. *HCl*	78	67	63	91	139	238	243	140
2·5 norm. *HCl*	55	45	43	94	168	304	337	199
Obere Grenzform berechnet	56	45	44	100	171	312	323	187

Die Übereinstimmung zwischen der berechneten Grenzkurve und der in 2·5 norm. *HCl* gemessenen Isobathme ist also recht gut; eine graphische Darstellung zeigt eine nur geringfügige Rotverschiebung der ganzen Extinktionskurve in der 2·5 norm. *HCl* gegenüber der theoretischen Grenzkurve. Jedenfalls ist die gute Übereinstimmung der Halbwertstufe nach unseren Messungen und nach denen von Holmes und Snyder hiernach verständlich.

b) *o*-Kresolrot.

Der zweite Umschlag des *o*-Kresolrot ist bereits von A. Thiel und G. Coch untersucht worden[4]). Jedoch ist als obere Grenzlösung

[1]) Holmes, W. C. und Snyder, E. F., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 225. [2]) Auf der Grundlage der Soerensenschen Stufen, also um 0·04 zu vergrössern, um Vergleichbarkeit mit unseren Werten zu erhalten. Im stärker sauren Gebiete zeigen sich bei Holmes und Snyder erhebliche Salzfehler. [3]) Auf der Grundlage von Lewis-Randall; nach Soerensen 4·61. [4]) Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 366. Die Ergebnisse sind nur im Auszuge mitgeteilt.

eine ziemlich konzentrierte Salzsäurelösung benutzt worden, so dass es zweifelhaft blieb, ob die in dieser gemessenen Extinktionswerte nicht merklich durch Salzfehler entstellt sind. Wir haben daher diesen Fall gleichfalls nach unserer neuen Methode untersucht[1]). Tabelle 5 bringt wieder die Umschlagsgrade, Tabelle 6 die Extinktionswerte. Provisorische obere Grenzlösung war auch hier 0·1 norm. *HCl*.

Tabelle 5. Mischungsverhältnisse der gelben und der provisorischen roten Grenzform des *o*-Kresolrot in einigen Zwischenlösungen.

	Zwischenlösung	β = % Gelb			
		λ (mμ): 492	509	531	Mittel
I.	0·04 norm. *HCl* + 0·06 norm. *NaCl*	39·3	39·7	40·0	39·7
II.	0·02 „ *HCl* + 0·08 „ *NaCl*	63·7	63·3	63·5	63·5
III.	0·01 „ *HCl* + 0·09 „ *NaCl*	80·0	80·0	80·0	80·0

Hiernach berechnet sich α (% Gelb) in der provisorischen Grenzform zu:

I. 43·9 %
II. 43·5 % Mittel: 43·9 %.
III. 44·4 %

Daraus ergibt sich die Halbwertstufe zu

$$p_{H^{1/2}} = 1{\cdot}08 + 0{\cdot}11 = 1{\cdot}19.$$

Thiel und Coch hatten mit 1·9 norm. *HCl* als Grenzlösung den Wert $p_{H^{1/2}} = 1{\cdot}15$, mit 1·0 norm. *HCl* 1·19 gefunden. In diesem Falle ist also vermutlich ein gewisser Salzfehler wirksam. Die Untersuchung der Extinktionswerte (Tabelle 6) bestätigte diese Vermutung.

Tabelle 6. Extinktionsmessungen an *o*-Kresolrot (überall $10^{-2}\,\varepsilon$).

λ (mμ):	436	451	461	492	509	531
Untere Grenzform (in Stufe 4·65)	238	207	188	80	38	—
0·1 norm. *HCl*	122	126	132	230	341	240
2·5 norm. *HCl*	34	55	75	323	547	470
Obere Grenzform berechnet	38	63	88	348	586	428

[1]) Siehe die Fussnote auf S. 367 der vorstehend zitierten Arbeit.

Es sind hier also tatsächlich zwischen berechneter Grenzkurve und Isobathme für 2·5 norm. *HCl* nicht zu übersehende Unterschiede vorhanden. Bei graphischer Darstellung erkennt man eine sehr deutliche Rotverschiebung der ganzen Extinktionskurve (um etwa 3 mμ) bei der 2·5 norm. *HCl* gegenüber der theoretischen Grenzkurve, wobei die Höhe des Maximums erhalten bleibt. Die rotverschobene Kurve geht nicht mehr durch den isosbestischen Punkt, kennzeichnet sich also schon dadurch als ausserhalb des Isobathmensystems des Umschlagsintervalls liegend.

c) Methylrot.

Das Methylrot zeigt bekanntlich zwei Umschläge, einen von Gelb nach Rot I (den gewöhnlich benutzten Umschlag) und einen zweiten von Rot I nach Rot II. Für ersteren haben wir letzthin[1]) die Halbwertstufe 4·90, für letzteren die Halbwertstufe 2·39 gemessen. Wegen der geringen Entfernung der Halbwertstufen findet eine partielle gegenseitige Überdeckung der Umschlagsgebiete statt, und diese macht es unmöglich, die obere Grenzkurve des ersten Umschlages, die zugleich die untere Grenzkurve des zweiten Umschlages ist, unmittelbar zu beobachten und zu messen. Sie ist nur durch eine etwas umständliche und nicht ganz sichere Rechnung zugänglich, bei der wegen der geringen Verschiedenheit der beiden Rotkurven die Versuchsfehler eine erhebliche Rolle spielen. Darum ist auch die Bestimmung der beiden Halbwertstufen etwas unsicher. Dieses Beispiel eignet sich daher gleichfalls für eine Behandlung nach unserem neuen Verfahren.

Wir haben als untere Grenzlösung (rein gelbe Form) eine 0·1 norm. Natronlauge gewählt, als provisorische obere Grenzlösung ein 0·1 mol. Acetatpuffergemisch (0·1 norm. *HAc* + 0·05 norm. *NaOH* + 0·05 norm. *NaCl*) von der Stufe 4·65. Als Zwischengemische dienten Lösungen, die sämtlich 0·1 norm. für Essigsäure waren und im übrigen 0·07 norm. für *NaOH* + 0·03 norm. für *NaCl* (Gemisch I), sowie 0·08 norm. für *NaOH* + 0·02 norm. für *NaCl* (Gemisch II), sowie endlich 0·09 norm. für *NaOH* + 0·01 norm. für *NaCl* (Gemisch III).

Die Zusammensetzung des Farbgemisches des Methylrot in diesen Zwischenlösungen aus der gelben Grenzform (Anteil β) und dem Farbgemisch der provisorischen oberen Grenzlösung (Anteil $1-\beta$) ist aus der Tabelle 7 zu ersehen.

---

[1]) Thiel, A. und Coch, G., Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 361.

Tabelle 7. Mischungsverhältnisse der gelben und der provisorischen roten Grenzform des Methylrot in einigen Zwischenlösungen.

Zwischenlösung	β = % Gelb			
λ (mμ):	509	531	551	Mittel
I.	32·3	32·5	32·0	32·2
II.	51·7	51·7	51·6	51·7
III.	74·2	74·0	73·8	74·0

Nach der Gleichung (7) berechnet sich daraus für den Gehalt der provisorischen oberen Grenzform an gelber Grenzform (Anteil α):

I. 35·5%
II. 36·1% Mittel: 35·8%.
III. 35·9%

Die Halbwertstufe des ersten Umschlages folgt daraus zu

$$p_{H^{1/2}} = 4{\cdot}65 + 0{\cdot}25 = 4{\cdot}90$$ [1]).

Extinktionsmessungen an der gelben Grenzform und an dem Farbgemisch der Stufe 4·65 liefern im Verein mit dem Werte 0·358 für α die Extinktionskurve der reinen Grenzform von Rot I. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Extinktionsmessungen an Methylrot (überall $10^{-2}\,\varepsilon$).

Lösung	λ (mμ)							
	435	451	461	492	509	531	551	569
Gelbe Grenzform . . .	200	185	168	72	33	—	—	—
Stufe 4·65	102	132	151	265	325	354	297	150
Rot I berechnet . . .	47	103	142	372	488	551	462	234

Die so ermittelte rote Grenzkurve liegt in ihrem mittleren Teile nicht unbeträchtlich (bis gegen 5% der Extinktion) oberhalb der bisher angenommenen Grenzkurve von Rot I. Das Maximum liegt an derselben Stelle, wie bisher gefunden, bei 529 mμ, jedoch mit einem Ordinatenwerte von $553 \cdot 10^2$ cm^2/mMol gegenüber einem bisher angenommenen Werte von 533 (Dassler) bzw. 525 (Coch) Einheiten.

[1]) Die Identität mit dem früher gemessenen Werte ist nur scheinbar, weil früher auf der Soerensenschen Grundlage gemessen worden war, also um 0·04 Einheiten kleinere Stufenwerte gefunden wurden.

Weiterhin wurden Messungen im Gebiete des zweiten Umschlages, von Rot I nach Rot II, ausgeführt. Als obere Grenzlösung wurde eine 0·5 norm. Salzsäure benutzt. In dieser kann allerdings bereits ein gewisser Salzfehler vorhanden sein. Jedoch ist vorläufig hier eine völlige Ausschaltung dieser (wohl relativ geringfügigen) Unsicherheit nicht möglich.

Als provisorische untere Grenzlösung diente ein 0·1 mol. Puffergemisch aus Monochloressigsäure, Monochloracetat und Natriumchlorid, das die Säurestufe 2·92 besass.

Über die untersuchten Zwischenlösungen und die in ihnen gefundenen β-Werte gibt die Tabelle 9 Auskunft.

Tabelle 9. Mischungsverhältnisse der Grenzform Rot II und der provisorischen unteren Grenzform (Ersatz für Rot I) in einigen Zwischenlösungen des Methylrot.

	Zwischenlösung	β = % unteres Grenzgemisch bei 551 $m\mu$	α (%) berechnet
I.	0·005 norm. HCl + 0·095 norm. $NaCl$	60·7	73·6
II.	0·010 „ HCl + 0·090 „ $NaCl$	38·5	72·9
III.	0·025 „ HCl + 0·075 „ $NaCl$	18·0	72·0
			Mittel: 72·8 %

α ist nach Gleichung (9) berechnet; aus dem Mittelwert ergibt sich

$$p_{H^{1/2}}(\text{II}) = 2{\cdot}92 - 0{\cdot}43 = 2{\cdot}49.$$

Coch hatte (l. c.) für $p_{H^{1/2}}$ (II) Werte zwischen 2·39 und 2·46 gefunden, allerdings nach dem System von Soerensen, was nach unserer Zählung Werten zwischen 2·43 und 2·50 entsprechen würde. Die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend. Es ist zu berücksichtigen, dass hier die Genauigkeit an sich geringer ist, weil die vorliegenden Extinktionsdifferenzen nur ziemlich klein sind, und weil Lage und Form der Grenzkurven zuverlässige Messungen nur an einer Stelle des Spektrums (eben der oben angegebenen) gestatten. Bei einem immerhin möglichen Messfehler von etwa ± 4 % würde sich für $p_{H^{1/2}}$ eine Unsicherheit von ± 0·08 Einheiten ergeben.

Gleichwohl zeigt die aus der Grenzkurve für Rot II und der Zwischenkurve für die Stufe 2·92 berechnete Grenzkurve für Rot I eine recht befriedigende Übereinstimmung mit dem sich aus den Werten der Tabelle 8 ergebenden Verlaufe. Die Tabelle 10 enthält die zugehörigen Extinktionsmessungen und gibt eine vergleichende Übersicht.

Tabelle 10. Extinktionsmessungen an Methylrot (überall $10^{-2}\,\varepsilon$).

Lösung	λ (in mμ)					
	451	461	492	509	531	551
Grenzform Rot II	128	180	410	500	488	335
Stufe 2·92	106	156	366	483	515	415
Grenzform Rot I berechnet .	98	147	349	476	525	445
Dasselbe nach Tabelle 8 . . .	103	142	372	488	551	462
Mittelwert für Rot I	101	145	361	482	538	454

Als wahrscheinlichste Werte für die Eigenschaften des Methylrot in den beiden Umschlägen ergeben sich mithin:

$$\left.\begin{array}{r} \text{Gelb: } \lambda_{\max} = 430\,\text{m}\mu;\ \varepsilon_{\max} = 201\cdot 10^2\,\text{cm}^2/\text{mMol} \\ \text{Rot I: } \lambda_{\max} = 529\,\text{m}\mu;\ \varepsilon_{\max} = 540\cdot 10^2\,\text{cm}^2/\text{mMol} \end{array}\right\}\ p_{H^{1/2}} = 4{\cdot}90$$

$$\left.\begin{array}{r} \text{Rot I} \\ \text{Rot II: } \lambda_{\max} = 516\,\text{m}\mu;\ \varepsilon_{\max} = 518\cdot 10^2\,\text{cm}^2/\text{mMol} \end{array}\right\}\ p_{H^{1/2}} = 2{\cdot}49.$$

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft statten wir unseren Dank ab für die Förderung unserer Arbeiten durch die Gewährung von Leihgaben und dem Carnegie Trust sind wir zu Dank verpflichtet für ein Forschungsstipendium, das er einem von uns (D. G.) zur Durchführung einer grösseren Untersuchung auf dem Gebiete der systematischen Indikatorenkunde, in deren Rahmen das hier vorliegende Teilergebnis erzielt wurde, bewilligt hat.

Die Dissoziationskonstanten von Aminium- und Silberdiaminionen und ein Zusammenhang zwischen ihnen.

Von

Erik Larsson.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 34.)

In der vorliegenden Abhandlung werden die Dissoziationskonstanten einiger Stoffe in Wasser und absolutem oder wässerigem Äthylalkohol diskutiert. Es wird schliesslich gezeigt, dass eine Korrelation zwischen den Dissoziationsexponenten eines Silberdiaminions und des entsprechenden Aminiumions vorhanden ist.

1. Eine einbasische Säure HB wird in Lösung zum Teil in positiven Wasserstoffionen H^+ und negativen Säureanionen B^- elektrolytisch dissoziiert:

$$HB \rightleftarrows H^+ + B^-. \tag{1}$$

Für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und Molekülen gilt in (eigentlich unendlich) verdünnter Lösung die Beziehung:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{B^-}}{C_{HB}}, \tag{2}$$

wo C_{H^+}, C_{B^-} und C_{HB} die Konzentrationen (gewöhnlich in Mol pro Liter ausgedrückt) der betreffenden Ionen und Moleküle sind. K ist die elektrolytische Dissoziationskonstante der Säure. Diese ist eine für die untersuchte Säure in dem verwendeten Lösungsmittel charakteristische Grösse. Vielmals ist es geeigneter statt mit den Konzentrationen der Ionen und Molekülen mit ihren negativen Briggschen Logarithmen ($p_H = -\log C_{H^+}$, $p_B = -\log C_{B^-}$ usw.) zu rechnen. Das Dissoziationsgleichgewicht wird da in der folgenden Weise formuliert:

$$pK = p_H + p_B - p_{HB}, \tag{3}$$

pK ist hier gleich $-\log K$ und wird der Dissoziationsexponent der Säure genannt.

2. Der Dissoziationsexponent pK einer Säure hängt ausser von der Konstitution der Säure auch von dem Lösungsmittel ab. Wenn wir die Grössen der Dissoziationsexponenten einer und derselben Säure in zwei verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen, werden wir finden, dass der Dissoziationsexponent in der Regel in dem Lösungsmittel seinen grössten Wert hat, wo die DK am kleinsten ist. Dies gilt besonders, wenn die DK der beiden Lösungsmittel sehr verschieden sind.

Zwischen den Dissoziationsexponenten pK_{I} und pK_{II} einer Säure in zwei verschiedenen Lösungsmitteln I und II besteht die Beziehung:

$$pK_{\text{II}} - pK_{\text{I}} = P(H^+) + P(B^-) - P(HB). \tag{4}$$

Hier sind $P(H^+)$, $P(B^-)$ und $P(HB)$ die Verteilungsexponenten der betreffenden Ionen und Molekülen.

3. N. Bjerrum und E. Larsson[1]) haben eine Theorie für die Verteilungsexponenten der Ionen gegeben. Der Verteilungsexponent eines Ions (P(Ion)) kann als eine Summe von drei Gliedern geschrieben werden:

$$P(\text{Ion}) = P(\text{Ion})_e + P(\text{Ion})_{ue} + P(\text{Ion})_s. \tag{5}$$

Der Anteil $P(\text{Ion})_e$ rührt von dem elektrischen Feld der Ionenladung her, der Anteil $P(\text{Ion})_{ue}$ von anderen Molekülkräften und der Anteil $P(\text{Ion})_s$ von der Solvatation des Ions.

Das Glied $P(\text{Ion})_e$ kann nach einer Formel von Born[2]) berechnet werden, wenn man die effektiven Ionendurchmesser in den beiden Lösungsmitteln und die DK dieser kennt. Es ist hinreichend hier zu erwähnen, dass alle einwertigen Ionen mit gleich grossen Ionendurchmessern für dasselbe Lösungsmittelpaar gleiche Werte für $P(\text{Ion})_e$ haben.

$P(\text{Ion})_{ue}$ haben Bjerrum und Larsson[1]) sowie Bjerrum und Józefowicz[3]) versucht, gleich den Verteilungskoeffizienten eines Stoffes zu setzen, dessen Bau so nahe wie möglich dem Ion ähnelt. Für die organischen Carbonsäureanionen wurden die Verteilungsexponenten der entsprechenden undissoziierten Säuremoleküle gewählt.

Das Solvatationsglied $P(\text{Ion})_s$ kann bei nicht oder wenig solvatisierten Ionen vernachlässigt werden. Für das Wasserstoffion hat dieses Glied bei der Verteilung des Ions zwischen Wasser und absolutem Methyl- oder Äthylalkohol einen bedeutenden Wert. Sowohl in Wasser wie in einem der erwähnten Alkohole ist das Wasserstoffion mit wenigstens einem Lösungsmittelmolekül solvatisiert. Der Übergang des Ions von dem einen zu dem anderen Lösungsmittel wird daher mit einer Umsolvatisierung verbunden sein. Die Affinität des unsolvatisierten Wasserstoffions zu Wasser ist viel grösser als zu Alkohol. In absolutem Alkohol kommen die Wasserstoffionen als alkoholysierte Ionen vor. Es genügen aber geringe Wassermengen in

[1]) Bjerrum, N. und Larsson, E., Z. physik. Chem. **127** (1927) 358. [2]) Born, M., Z. Physik **1** (1920) 45. [3]) Bjerrum, N. und Józefowicz, E., Z. physik. Chem. **159** (1932) 194.

dem Alkohol, um eine beträchtliche Umsolvatisierung herbeizuführen. Der Verteilungsexponent der Wasserstoffionen für Wasser und Alkohol wird daher sehr empfindlich für einen kleinen Wassergehalt in dem Alkohol sein.

Für die Mehrzahl der organischen Säureanionen dürfte man ohne weiteres das Solvatationsglied $P(\text{Ion})_s$ in dem Ionenverteilungsexponenten gleich Null setzen können.

4. Nach dem Gesagten dürfte man für die Beziehung zwischen den Dissoziationsexponenten einer organischen Säure in zwei Lösungsmitteln I und II haben:

$$pK_{II} - pK_I = P(H^+) + P(B^-)_e. \quad (6)$$

Bei allen Säuren, deren Anionen in den verwendeten Lösungsmitteln gleich grosse Ionendurchmesser haben, würde somit die Differenz zwischen ihren Dissoziationsexponenten in den beiden Lösungsmitteln gleich sein. In der Wirklichkeit findet man auch, dass die Differenz wenig von Säure zu Säure variiert, wenn wir mit Carbonsäuren zu tun haben und wenn die Lösungsmittel Wasser und absoluter Äthyl- oder Methylalkohol sind. Dies spricht dafür, dass die effektiven Ionendurchmesser dieser Säuren wenig Konstitutionsabhängig sind. Tabelle 1 zeigt die Verhältnisse bei Wasser und Äthylalkohol. Die angeführten Dissoziationsexponenten sind aus meiner Dissertation genommen[1]). Für die Carbonsäuren ist der Stärkeexponent in Äthylalkohol im Mittel 5·8 höher als in Wasser. Für die beiden Phenole ist die Differenz kleiner, nur 3·8. Dies wäre so zu

Tabelle 1. Die Dissoziationsexponenten einiger Säuren in absolutem Äthylalkohol (pK_{II}) und in Wasser (pK_I).

Säure	pK_{II}	pK_I	$pK_{II} - pK_I$
Dichloressigsäure	7·26	1·30	5·96
Salicylsäure	8·73	2·99	5·74
o-Nitrobenzoesäure	8·42	2·21	6·21
m-Nitrobenzoesäure	8·93	3·47	5·46
p-Nitrobenzoesäure	8·90	3·40	5·50
o-Chlorbenzoesäure	9·01	2·88	6·13
Benzoesäure	10·13	4·22	5·91
Essigsäure	10·26	4·73	5·53
p-Nitrophenol	11·0	7·2	3·8
Pikrinsäure	4·1	0·5	3·6

1) Larsson, E., Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung. Lund 1924.

erklären, dass die Phenolationen einen etwas anderen effektiven Ionendurchmesser als die Carbonsäureanionen haben.

Da der Verteilungsexponent des Wasserstoffions bei dem Lösungsmittelpaar Äthylalkohol—Wasser von Wasser in dem Äthylalkohol stark beeinflusst wird, wird der Dissoziationsexponent einer Säure in Äthylalkohol stark von dessen Wassergehalt abhängig sein. Die Anwesenheit von 0·1 Mol Wasser pro Liter Äthylalkohol gibt der Säure einen um 0·4 kleineren Dissoziationsexponenten als in absolutem Äthylalkohol. 1 Mol Wasser pro Liter bedeutet einen um 1·6 kleineren Dissoziationsexponenten. Diese Verminderungen in den Dissoziationsexponenten sind fast ausschliesslich auf eine durch Umsolvatisierung verursachte Veränderung in den Verteilungsexponenten des Wasserstoffions zurückzuführen.

Wenn das Lösungsmittel II gegen ein Gemisch von Wasser und Äthylalkohol vertauscht wird, finden wir auch, dass die für jede Zusammensetzung des Lösungsmittels erhältlichen $pK_{II}-pK_{I}$-Werte fortwährend wenig konstitutionsabhängig sind. Dies kann aus Messungen von L. MICHAELIS und M. MIZUTANI[1]) geschlossen werden. Die Tabelle 2 habe ich aus ihren Messungen an Säuren in wässerigen Äthylalkoholen mit 20, 40, 60 und 80 Volumproz. Alkohol zusammengestellt. Die angeführten Zahlen sind nicht die oben definierten Differenzen $pK_{II}-pK_{I}$ in den Stärkeexponenten zwischen dem wässerigen Alkohol und Wasser. Sie differieren von diesen um einen für jedes Wasser—Alkohol-Gemisch konstanten Betrag Δ, der zur Zeit unbekannt ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Verfasser die Wasserstoffionenaktivitäten in den wässerigen Alkoholen in derselben Einheit wie in Wasser gemessen haben. Nach E. HÄGGLUND[2]) gilt für Essigsäure und Salicylsäure in 80 Volumproz. Äthylalkohol $pK_{II} = 6·62$ bzw. 4·77. Dies gibt $pK_{II}-pK_{I} = 1·9$ bzw. 1·8. Für 80 % igen Alkohol würde somit Δ gleich $-0·1$ bis $-0·2$ sein. Δ ist übrigens annähernd der Verteilungsexponent des Wasserstoffions zwischen Wasser und dem betreffenden Wasser—Alkohol-Gemisch.

5. Die einwertigen Aminiumionen, d. h. die den einsäurigen Aminen entsprechenden Kationen, können als einbasische Säuren aufgefasst werden, da sie wie diese in Lösung positive Wasserstoffionen abspalten:

$$AmH^{+} \rightleftarrows H^{+} + Am. \tag{7}$$

[1]) MICHAELIS, L. und MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. **116** (1925) 135. MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. **116** (1925) 350, **118** (1925) 318. [2]) HÄGGLUND, E., Ark. Kem. Mineral. Geol. **4** (1911) Nr. 11.

Tabelle 2. Die Werte für $pK_{II}-pK_{I}-\Delta$ für einige Säuren bei verschiedenen wässerigen Äthylalkoholen.

Säure	Volumprozent Äthylalkohol			
	20	40	60	80
Ameisensäure	0·1	0·5	1·0	1·6
Essigsäure	0·2	0·7	1·3	2·0
Propionsäure	0·3	0·8	1·5	2·2
Buttersäure	0·3	0·9	1·5	2·3
Isovaleriansäure	0·3	1·0	1·7	2·5
Glykolsäure	0·2	0·7	1·2	1·8
α-Milchsäure	0·3	0·7	1·3	1·9
Monochloressigsäure	0·2	0·6	1·2	1·9
Benzoesäure	0·3	1·0	1·7	2·4
Salicylsäure	0·2	0·7	1·4	2·0
Malonsäure	0·3	0·6	1·0	1·4
Bernsteinsäure	0·3	0·7	1·4	1·9
Glutarsäure	0·3	0·8	1·4	2·2
Äpfelsäure	0·3	0·7	1·2	1·7
Fumarsäure	0·4	1·1	1·7	—
Maleinsäure	0·2	0·4	1·0	1·4
o-Phthalsäure	0·3	0·7	1·1	1·5

Am bezeichnet den Amin, AmH^+ ist das Aminiumion. Für das Dissoziationsgleichgewicht gilt:

$$K' = \frac{C_{Am} \cdot C_{H^+}}{C_{AmH^+}} \tag{8}$$

$$pK' = p_{Am} + p_{H^+} - p_{AmH^+}. \tag{9}$$

Die Dissoziationskonstante K' und der Dissoziationsexponent pK' ist im allgemeinen unbestimmbar. Man rechnet ja damit, dass Amine in Lösung zu einem grösseren oder kleineren Betrag solvatisiert sind. Der Solvatationsgrad und damit natürlich auch die Konzentration C_{Am} der unsolvatisierten Aminmoleküle ist unbekannt. Man muss sich daher damit begnügen, die folgende Dissoziationskonstante zu bestimmen:

$$K = \frac{(C_{Am} + C_{AmL}) \cdot C_{H^+}}{C_{AmH^+}} \tag{10}$$

$$pK = p_{(Am + AmL)} + p_{H^+} - p_{AmH^+}. \tag{11}$$

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, dass das Aminmolekül nur mit einem Lösungsmittelmolekül zu AmL solvatisiert ist. Wenn wir mit α den Bruchteil des Amins (als freie und solvatisierte Moleküle) bezeichnen, der solvatisiert ist, so gilt:

$$K = \frac{K'}{1 - \alpha}. \tag{12}$$

Zwischen pK'_{I} und pK'_{II} bzw. pK_{I} und pK_{II} eines Aminiumions in zwei verschiedenen Lösungsmitteln I und II gelten die Beziehungen:

$$pK'_{II} - pK'_{I} = P(Am) + P(H^{+}) - P(AmH^{+}) \tag{13}$$

$$pK_{II} - pK_{I} = P(Am) + P(H^{+}) - P(AmH^{+}) + \log\frac{1-\alpha_{II}}{1-\alpha_{I}}. \tag{14}$$

α_{I} und α_{II} sind die Solvatationsgrade des Amins in den beiden Lösungsmitteln. Der Verteilungsexponent des Aminiumions wollen wir als eine Summe von zwei Gliedern betrachten:

$$P(AmH^{+}) = P(AmH^{+})_{e} + P(AmH^{+})_{ue}. \tag{15}$$

Das Glied $P(AmH^{+})_{e}$ rührt von der freien Ladung des Ions her, das Glied $P(AmH^{+})_{ue}$ von den Molekülkräften. Es wird angenommen, dass die Aminiumionen nicht solvatisiert sind. $P(AmH^{+})_{ue}$ setzen wir gleich den Verteilungsexponenten $P(Am)$ der unsolvatisierten Aminmoleküle. Die Gleichungen (14) und (15) geben uns hiernach:

$$pK_{II} - pK_{I} = P(H^{+}) - P(AmH^{+})_{e} + \log\frac{1-\alpha_{II}}{1-\alpha_{I}}. \tag{16}$$

Nach dieser Gleichung würden zwei Aminiumionen mit den gleichen effektiven Ionendurchmessern und mit den gleichen Solvatationsgraden der entsprechenden Amine ihre Dissoziationsexponenten gleichviel verändern, wenn wir von einem Lösungsmittel I zu einem anderen II übergehen. Bezüglich der Grösse von den Ionendurchmessern der Aminiumionen ist zu vermuten, dass sie für alle Kationen der primären Amine gleich sind. Dasselbe dürfte für die Aminiumionen der sekundären und für die der tertiären Amine der Fall sein. Der Unterschied in der Differenz $pK_{II} - pK_{I}$ für zwei Aminiumionen, die zu einer und derselben von diesen drei Gruppen gehören, wird daher wahrscheinlich auf verschiedenen Solvatationsgraden der Amine beruhen.

Tabelle 3 enthält nach einer Zusammenstellung von H. Goldschmidt und E. Mathiesen[1]) die Dissoziationsexponenten einiger Aminiumionen in Wasser und in absolutem Äthylalkohol. Aus der Tabelle ersehen wir, dass die Änderung des Dissoziationsexponenten eines Aminiumions beim Übergang von Wasser zu Äthylalkohol viel kleiner als die entsprechende Änderung bei den Säuren ist. Dieser Unterschied ist darin begründet, dass die Änderung bei den Säuren als Summe, bei den Aminiumionen als Differenz, von den wichtigen Grössen $P(H^{+})$ und $P(B^{-})_{e}$ bzw. $P(AmH^{+})_{e}$ ist. Bei den hier unter-

---

[1]) Goldschmidt, H. und Mathiesen, E., Z. physik. Chem. **119** (1926) 439.

Tabelle 3. Die Dissoziationsexponenten von Aminiumionen in absolutem Äthylalkohol (pK_{II}) und in Wasser (pK_{I}).

Kation von	pK_{II}	pK_{I}	$pK_{II} - pK_{I}$
Anilin	5·70	4·62	1·08
o-Toluidin	5·60	4·40	1·20
m-Toluidin	5·89	4·68	1·21
p-Toluidin	6·27	5·16	1·11
m-Chloranilin	4·21	3·48	0·73
p-Chloranilin	3·66	2·92	0·74
m-Bromanilin	4·16	3·49	0·67
p-Bromanilin	4·54	3·85	0·69
α-Naphthylamin	5·11	3·89	1·22
β-Naphthylamin	5·34	4·20	1·14
Methylanilin	4·89	4·24	0·65
Äthylanilin	4·33	3·92	0·41
Imidazol	7·70	7·00	0·70
Dimethylanilin	4·40	5·17	−0·77
Pyridin	4·72	5·24	−0·52
α-Picolin	5·54	5·58	−0·04
β-Picolin	5·89	5·92	−0·03
s-Kollidin	7·04	7·30	−0·26
Chinolin	4·58	4·92	−0·34

suchten Aminen haben die Aminiumionen bei den primären und sekundären Aminen in Äthylalkohol höhere Dissoziationsexponenten als in Wasser. Im Mittel hat man $pK_{II} - pK_{I} = 1·0$. Die Ionen der tertiären Amine haben alle ihre Dissoziationsexponenten in Äthylalkohol kleiner als in Wasser. Im Mittel hat man hier $pK_{II} - pK_{I} = -0·3$. Leider sind keine rein aliphatischen Amine untersucht worden.

Nach H. Goldschmidt und E. Mathiesen[1]) haben kleine Wassermengen in Äthylalkohol eine verschieden grosse Einwirkung auf die Dissoziationsexponenten der Aminiumionen. Als Beispiele nenne ich folgendes: Die Dissoziationsexponenten für Anilinium-, *p*-Toluidinium- und Naphthylaminiumionen werden durch Wasserzusatz erniedrigt. Die Dissoziation des Pyridiniumions wird nicht von Wasser beeinflusst. Eine besonders erhöhende Wirkung auf die Dissoziationsexponenten finden wir bei den Kationen von Mono- und Dimethylanilin. Die durch den Wasserzusatz verursachte Veränderung in dem Dissoziationsexponenten eines Aminiumions ist unter allen Umständen klein. Bei Zusatz von 1 Mol Wasser pro Liter Äthylalkohol handelt es sich

[1]) Goldschmidt, H. und Mathiesen, E., Z. physik. Chem. **119** (1926) 439.

nur um 0·2 bis 0·3 in pK_{II}. Eine so kleine Wirkung des Wassers auf die Dissoziation kann nicht verstanden werden, soweit man nicht annimmt, dass die durch den Wasserzusatz verursachte Änderung in $P(H^+)$ durch eine entsprechende Änderung in dem Solvatationsglied der Gleichung (16) kompensiert wird. Da $P(H^+)$ stark wasserempfindlich ist, muss a_{II} es auch sein.

Wie bei den Säuren habe ich in der Tabelle 4 nach Messungen von L. MICHAELIS und M. MIZUTANI Werte angegeben, die zeigen, dass die Änderung des Dissoziationsexponenten eines Aminiumions beim Übergang von Wasser zu wässerigem Äthylalkohol wenig von der Konstitution des Amins abhängig ist. Über die absolute Änderung in den Dissoziationsexponenten sagen aber diese Zahlen nichts.

Tabelle 4. Werte für $pK_{II}-pK_{I}-\Delta$ einiger Aminiumionen bei verschiedenen Wasser—Äthylalkohol-Gemischen.

Kation von	Volumprozent Äthylalkohol			
	20	40	60	80
Ammoniak	—0·2	—0·3	—0·3	—0·5
Methylamin	—0·2	—0·4	—0·6	—0·9
Äthylamin	—0·2	—0·3	—0·5	—0·7
Dimethylamin	—0·2	—0·4	—0·8	—1·0
Trimethylamin	—0·3	—0·5	—0·8	—1·3
Anilin	—0·2	—0·3	—0·4	—0·5
Methylanilin	—0·1	—0·4	—0·6	—1·1
Dimethylanilin	—0·2	—0·5	—0·9	—1·4
o-Toluidin	—0·1	—0·3	—0·4	—0·5
m-Toluidin	—0·1	—0·3	—0·4	—0·6
Pyridin	—0·2	—0·6	—0·9	—1·3

6. Wie bekannt, können Silberionen in Lösungen von Aminen komplexe Kationen geben. Diese sind in den verdünnteren Lösungen im allgemeinen von einem Silberion und zwei Aminmolekülen zusammengesetzt. Ihre Formel wird somit $Ag^+(Am)_2$ sein. Diese Komplexionen stehen im Gleichgewicht mit den freien Silberionen und den Aminmolekülen:

$$Ag^+(Am)_2 = Ag^+ + 2\,Am. \tag{17}$$

Für das Gleichgewicht würde gelten:

$$pK' = p_{Ag^+} + 2\,p_{Am} - p_{Ag^+(Am)_2}. \tag{18}$$

Wegen der Solvatation der Amine ist dieser Dissoziationsexponent des Silberdiaminions nicht bestimmbar, Man kann nur den folgenden Dissoziationsexponenten ermitteln:

$$pK = p_{Ag^+} - 2\log(C_{Am} + C_{Am\,L}) - p_{Ag^+(Am)_2} = pK' + \log(1-a). \tag{19}$$

In Analogie mit dem, was bei den Aminiumionen gemacht wurde, gelten die folgenden Gleichungen für die Beziehung zwischen den Dissoziationsexponenten eines Silberdiamins in zwei Lösungsmitteln I und II:

$$pK_{II} - pK_I = P(Ag^+) + 2P(Am) - P(Ag^+(Am)_2) + 2\log\frac{1-\alpha_{II}}{1-\alpha_I}. \quad (20)$$

Für $P(Ag^+(Am)_2)$ setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} P(Ag^+(Am)_2) &= P(Ag^+(Am)_2)_e + P(Ag^+(Am)_2)_{ue} \\ &= P(Ag^+(Am)_2)_e + 2P(Am). \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Die Gleichungen (20) und (21) geben uns:

$$pK_{II} - pK_I = P(Ag^+) - P(Ag^+(Am)_2)_e + 2\log\frac{1-\alpha_{II}}{1-\alpha_I}. \quad (22)$$

Nach Gleichung (22) ist zu erwarten, dass der Dissoziationsexponent eines Silberdiaminions für *kleine* Wassermengen in dem Äthylalkohol empfindlich ist. Der Solvatationsgrad des Amins ist ja wasserempfindlich. Die Verteilungsexponenten ($P(Ag^+)$ und $P(Ag^+(Am)_2)_e$ sind dagegen wenig wasserempfindlich. Eine Prüfung dieses Schlusses kann wegen Mangels an Versuchsdaten nicht gegeben werden. Dagegen scheint der Dissoziationsexponent eines Silberdiaminions wenig verändert zu werden, wenn man von Wasser zu einem Äthylalkohol mit 50 Molproz. Wasser (etwa 80 Volumproz. Alkohol) geht. In der Tabelle 5 sind die Dissoziationsexponenten einiger Silberdiaminionen in Wasser und 50 molprozentigem Äthylalkohol zusammengestellt. Die Dissoziationsexponenten in dem wässerigen Alkohol habe ich selbst

Tabelle 5. Die Dissoziationsexponenten einiger Silberdiaminionen in Wasser (pK_I) und in 50 molprozentigem Äthylalkohol.

Amin	pK_I	pK_{II}	$pK_I - pK_{II}$
Ammoniak	7·17[1]	7·73	0·6
	7·19[2]		0·5
	7·56[3]		0·2
Diäthylamin	5·77[4]	6·37	0·6
	7·03[3]		−0·7
Anilin	3·23[4]	3·17	−0·1
	3·7[2]		−0·5
o-Toluidin	3·39[4]	3·17	−0·2
Pyridin	5·4[2]	3·88	−1·5

[1]) Bodländer, G. u. Fittig, R., Z. physik. Chem. **39** (1902) 597. [2]) v. Euler, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 1854. [3]) Job, P., Ann. Chim. (10) **9** (1928) 183. [4]) Pawelka, F. G., Z. Elektrochem. **30** (1924) 180.

bestimmt (siehe den experimentellen Teil), diejenigen in Wasser sind aus der Literatur geholt. Die Messungen von P. Job sind bei 16° C ausgeführt. Die übrigen Daten gelten bei 25° C. Der Unterschied zwischen den Dissoziationsexponenten der Silberdiaminionen in Wasser und 50 molprozentigem Alkohol ist nicht grösser als man ihn auf Versuchsfehlern oder Temperaturdifferenzen zurückführen kann. Versuchsfehler sind bei Untersuchungen dieser Art gross, was aus der im allgemeinen schlechten Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Werten desselben Verfassers hervorgeht.

7. Die negative Ladung des Stickstoffes in Ammoniak bewirkt nicht nur, dass die drei Wasserstoffatome sehr fest gebunden sind, sondern auch, dass das Ammoniakmolekül noch ein Wasserstoffion anlagern kann, wobei das positive Ammoniumion entsteht. Der Dissoziationsexponent des Ammoniumions zeigt uns, wie fest dieses Wasserstoffion festgehalten wird. Je grösser der Dissoziationsexponent ist, je fester ist die Bindung. Es liegt nichts Befremdendes darin, dass ein Ammoniakmolekül statt eines Wasserstoffions ein anderes positives Ion anlagern kann. In dieser Weise kann ein positives $NH_3 \cdot Ag^+$ entstanden gedacht werden[1]). Durch Anlagerung dieses Ions zu einem zweiten Ammoniakmolekül erhalten wir das Silberdiaminion: $NH_3 \cdot Ag^+ \cdot NH_3$. In Lösung sind diese beiden Silberaminionen zum Teil dissoziiert nach den Gleichungen:

$$NH_3 \cdot Ag^+ \cdot NH_3 = NH_3 \cdot Ag^+ + NH_3. \tag{22}$$

$$NH_3 \cdot Ag^+ = NH_3 + Ag^+. \tag{23}$$

Aus den vorliegenden Messungen zu beurteilen, ist die Menge von $Ag^+ \cdot NH_3$ in den verdünnteren Lösungen so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Das Dissoziationsgleichgewicht wird daher von der folgenden Gleichung

$$NH_3 \cdot Ag^+ \cdot NH_3 = Ag^+ + 2\,NH_3 \tag{24}$$

bestimmt sein. Die Grösse des Dissoziationsexponenten dieses Gleichgewichtes zeigt uns, wie fest die beiden Ammoniakmoleküle das Silberion binden können. Je kleiner der Dissoziationsexponent ist, je instabiler ist das komplexe Ion.

Die hier bei Ammoniak gemachten Betrachtungen können ohne weiteres auf die organischen Amine ausgedehnt werden. Die Dissozia-

[1]) Bezüglich Literatur wird auf van Arkel und De Boer („Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung", Leipzig 1931) hingewiesen.

tionsexponenten sowohl von Aminiumionen wie Silberdiaminionen werden jedoch andere Werte haben, da die zu dem Stickstoffatom gebundenen Gruppen seine Fähigkeit zur Bindung positiver Ionen beeinflussen. Es ist nun zu erwarten, dass, wenn diese Fähigkeit zur Bindung von Wasserstoffionen durch Vertausch des Ammoniaks gegen ein organisches Amin vergrössert wird, wir auch eine Vergrösserung der Fähigkeit zur Bindung anderer positiver Ionen erwarten können. Es ist mit anderen Worten zu erwarten, dass der Dissoziationsexponent eines Aminiumions bei Veränderung des Amins sich in derselben Richtung wie der Dissoziationsexponent des Silberdiaminions verändern soll. Den funktionellen Zusammenhang zwischen den beiden Dissoziationsexponenten herzuleiten zu versuchen, würde allzu viele unsichere Annahmen mit sich führen, um von einiger Bedeutung zu sein. Wenn wir graphisch den Dissoziationsexponenten der Aminiumionen als Ordinate (y) und denjenigen der Silberdiaminionen als Abszisse (x) aufzeichnen, erhalten wir eine Kurve, die den Zusammenhang zwischen den beiden Dissoziationsexponenten darstellt. Eine Vergrösserung in y und x ist proportional der Änderung in Dissoziationsarbeit beim Übergang von einem Amin zu einem anderen. Es ist nicht unmöglich, dass das Verhältnis zwischen diesen Änderungen konstant sei. Die Derivate dy/dx wird konstant sein und die Kurve, die graphisch den Zusammenhang zwischen den Dissoziationsexponenten zeigt, eine Gerade $y = ax + b$.

In der Tabelle 6 habe ich die Dissoziationsexponenten einiger Aminium- und Silberdiaminionen zusammengestellt[1]). Die Fig. 1 zeigt die graphische Darstellung dieser Werte. Der Dissoziationsexponent des Aminiumions ist Ordinate und derjenige des Silberdiaminions ist Abszisse. Die Dissoziationsexponenten der Aminiumionen gelten für Wasser und sind aus in der Literatur[2]) angegebenen Werten für die Dissoziationskonstanten der Amine und das Ionenprodukt des Wassers berechnet. Die Dissoziationsexponenten der Silberdiaminionen sind aus meinen Messungen in dem experimentellen Teil dieser Arbeit genommen. Für die Silberdiaminionen mit Methyl-, Äthyl-, Triäthyl-, Dimethyl-, Diäthylamin-, Hexamethylentetramin und Äthylendiamin wurden die von anderen Verfassern gefundenen Werte verwendet. Meine eigenen Bestimmungen sind in einem Gemisch von äquimolekularen

---

[1]) Es werden die durch (11) und (19) definierten Dissoziationsexponenten verwendet. Richtiger wäre es gewesen, die nicht bestimmbaren Konstanten (9) und (18) zu benutzen. [2]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

Tabelle 6. Die Dissoziationsexponenten von Aminiumionen (pK_{AmH^+}) und von Silberdiaminionen ($pK_{Ag^+(Am)_2}$).

Amin	pK_{AmH^+}	$pK_{Ag^+(Am)_2}$	$\frac{pK_{AmH^+}}{pK_{Ag^+(Am)_2}}$
o-Nitroanilin	0	0	—
p-Nitroanilin	2·0	1·6	1·2
m-Nitroanilin	2·5	1·7	1·5
β-Naphthylamin	4·28	3·23	1·3
β-Naphthylamin	4·28	3·23	1·3
o-Toluidin	4·50	3·17	1·4
Anilin	4·54	3·17	1·4
Chinolin	4·98	3·67	1·4
Hexamethylentetramin	5·13	3·58[1])	1·4
p-Toluidin	5·28	3·48	1·5
Pseudocumidin	5·21	3·69	1·4
s-Kollidin	5·29	4·75	1·1
Pyridin	5·34	3·88	1·4
Ammoniak	9·25	7·73	1·2
Benzylamin	9·36	7·06	1·3
Äthylendiamin	9·91	7·84[2])	1·3
Methylamin	10·68	6·79[3])	1·6
Äthylamin	10·73	7·32[3])	1·5
Triäthylamin	10·79	4·05[1])	2·7
Dimethylamin	10·81	5·60[1])	1·9
Diäthylamin	11·08	6·37	1·7
Piperidin	11·18	6·45	1·7

Mengen Wasser und Äthylalkohol ausgeführt, die anderen beziehen sich auf Wasser als Lösungsmittel.

Es muss zulässig sein, die Messungen in Wasser und in dem wässerigen Alkohol miteinander zu vergleichen, da die Dissoziationsexponenten von den Silberdiaminionen wenig von dem Alkoholgehalt abhängig sind. Die Dissoziationsexponenten der Aminiumionen werden auch wenig verändert, wenn wir von Wasser zu einem wässerigen Äthylalkohol als Lösungsmittel übergehen. Ein Vergleich der Dissoziationsexponenten in 50 molprozentigem Alkohol für die Silberdiaminionen mit denjenigen in Wasser für die Aminiumionen kann nur die Form der Funktion verändern, ein eventueller Zusammenhang

[1]) Pawelka, F. G., Z. Elektrochem. **30** (1924) 180. [2]) Job, P., Ann. Chim. (10) **9** (1928) 183. [3]) Bodländer, G. und Eberlein, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 3945.

zwischen den Dissoziationsexponenten der beiden Ionen wird qualitativ bestehen bleiben. In der Tabelle 6 sind in der vierten Kolumne die Verhältnisse zwischen den Dissoziationsexponenten der Aminiumionen in Wasser und der Silberdiaminionen in 50 molprozentigem Alkohol ausgerechnet. Aus diesen Zahlen und aus der Fig. 1 geht hervor, dass ohne Zweifel ein Zusammenhang zwischen den beiden

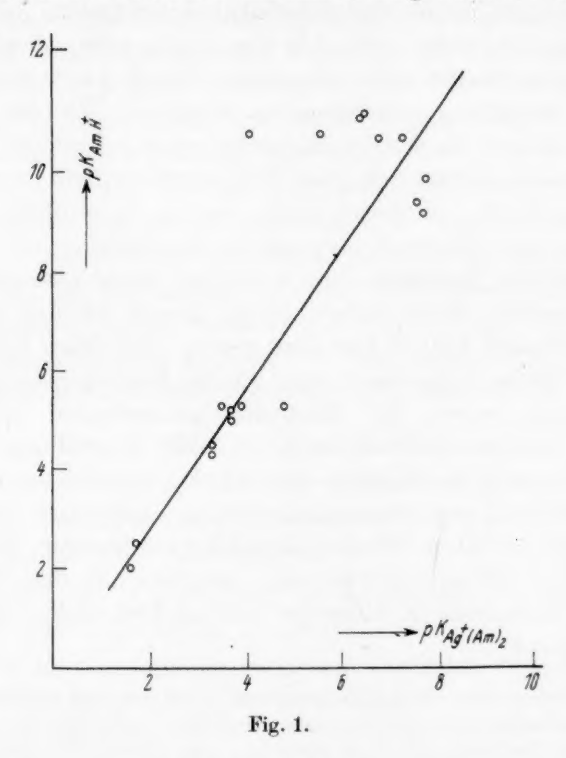


Fig. 1.

Dissoziationsexponenten vorhanden ist. In grossen Zügen kann dieser Zusammenhang durch die geradlinige Funktion $y = 1{\cdot}4 \cdot x$ dargestellt werden. Es ist nur Triäthylamin, das weit ausserhalb der in Fig. 1 diese Gleichung repräsentierenden Gerade liegt.

Die stärksten Basen geben die in Lösung stabilsten Silberdiaminionen. Je schwächer die Base ist, je instabiler ist das entsprechende komplexe Silberdiaminion. Diese Gesetzmässigkeit gilt nur in Lösung. Wir dürfen aus dem Verhalten in Lösung keinen Schluss auf die Stabilität unter anderen Umständen ziehen.

Experimenteller Teil.

8. Die experimentelle Arbeit umfasst Messungen der Dissoziationsexponenten einiger Silberdiaminionen. Es wurden dafür Silberionenkonzentrationen in Lösungen von Silbernitrat und Amin elektrometrisch gemessen. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von äquimolaren Mengen Wasser und Äthylalkohol verwendet. Reines Wasser wurde nicht verwendet, weil viele von den zu verwendenden Aminen darin zu schwerlöslich sind. Absoluter Alkohol wurde nicht benutzt, um einer Ausfällung von Salzen zu entgehen. Für die Messungen wurden Lösungen dargestellt, die ausser einer bekannten Menge von dem Amin Silbernitrat von einer Konzentration 0·02 oder 0·008 Mol pro Liter enthielt. Die festen Amine wurden dabei direkt in den zur Darstellung der Lösungen verwendeten Messkolben eingewogen. Bei gasförmigen und flüssigen Aminen wurden zuerst eine konzentrierte Lösung bereitet, deren Gehalt durch Einwägung des Amins oder durch nachherige Analyse bestimmt wurde. Von dieser Lösung wurde die erforderliche Aminmenge mit Pipette herausgenommen. Durch Einpipettieren wurde die Silbernitratkonzentration mittels einer 0·1 norm. Silbernitratlösung erhalten. Bei Darstellung sämtlicher Lösungen wurde ein Wasser—Äthylalkohol-Gemisch verwendet, die durch Abwägung und Zusammenmischung äquimolarer Mengen von Wasser und absolutem Alkohol dargestellt worden war. Bei der Darstellung der Lösungen und bei dem Arbeiten mit denselben wurde darauf geachtet, dass Kohlensäure aus der Luft nicht aufgenommen werden konnte.

Ammoniak wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Calciumoxydhydrat und Ammoniumchlorid (beide Präparate waren von Kahlbaum, Zur Analyse) dargestellt. Das Gas wurde mit Kali getrocknet und in 50 molprozentigem Alkohol absorbiert. Von den anderen verwendeten Aminen wurden Diäthylamin, Benzylamin, Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Toluidin, *o*-Nitroanilin, *m*-Nitroanilin, Pyridin und Piperidin von Kahlbaum gekauft; Chinolin war von Merck und Pseudocumidin, *β*-Naphthylamin und *p*-Nitroanilin waren von Schuchardt geliefert. Der Ursprung des *s*-Kollidins war unbekannt. Sämtliche Amine wurden vor der Verwendung durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. Soweit aus Schmelzpunkten, Siedepunkten und Stickstoffgehalten beurteilt werden kann, waren die gereinigten Präparate einwandfrei.

Die Silberionenkonzentrationen der dargestellten Lösungen von Amin + Silbernitrat wurden wie folgt ermittelt. Es wurden die folgenden Ketten aufgebaut und gemessen:

Ag^+	b mol. $AgNO_3$ in 50 molprozentigem Äthylalkohol	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2 (fest)	Hg^-	(25)
Ag^+	a mol. Amin + b mol. $AgNO_3$ in 50 molprozentigem Äthylalkohol	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2 (fest)	Hg^-	(26)

Die Silberelektroden waren elektrolytisch versilberte Platinbleche. Die Spannungen der Ketten wurden in bekannter Weise nach der Kompensationsmethode gemessen. Die Messungen wurden bei 25° C ausgeführt. Die Genauigkeit derselben konnte bei den Aminlösungen nicht höher als etwa ±1 Millivolt getrieben werden. Die Messungen an den aminhaltigen Lösungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Für die aminfreien Lösungen wurden die Spannungen 0·471 Volt mit 0·02 mol. Silbernitrat und 0·451 Volt mit 0·008 mol. Silbernitrat erhalten.

Um aus den gemessenen Spannungen die Silberionenkonzentrationen der Amin-Silbernitratlösungen zu erhalten, habe ich jede Spannung E_1 an Aminlösung mit der Silbernitratkonzentration b und die Messung E_2 an aminfreie Silbernitratlösung von derselben Silbernitratkonzentration miteinander kombiniert. Dies gibt sofort die Silberionenkonzentration der Amin-Silbernitratlösung:

$$-\log C_{Ag^+} = \frac{E_2 - E_1}{0{\cdot}0591} - \log b. \quad (27)$$

Unter der Annahme, dass das Silberaminkation $Ag(Am)_2$ zusammengesetzt sei, finden wir die Konzentrationen der übrigen Ionen und Moleküle nach den Gleichungen:

$$C_{Am} + C_{Am\,L} = 2\,C_{Ag^+} + a - 2b. \quad (28)$$

$$C_{Ag^+(Am)_2} = b - C_{Ag^+}, \quad (29)$$

wo a und b die Gesamtkonzentrationen von Amin bzw. Silber sind. Den Dissoziationsexponenten des komplexen Ions haben wir schliesslich nach der Gleichung

$$-\log K = pK = -\log C_{Ag^+} - 2\log(C_{Am} + C_{Am\,L}) + \log C_{Ag^+(Am)_2} \quad (30)$$

zu berechnen. In den obigen Gleichungen sind die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und Moleküle gleich Eins gesetzt worden. Dies kann nur einen geringen Fehler in dem Dissoziationsexponenten verursachen, denn teils sind die gemessenen Lösungen so verdünnt, dass die Moleküle ihre Aktivitätskoeffizienten nahe Eins haben, teils haben wir sowohl in (27) wie in (30) die Differenz zwischen den Logarithmen der Konzentrationen zweier einwertiger Ionen in derselben Lösung, wodurch die Wirkung der Aktivitätskoeffizienten wenigstens zum grössten Teil aufgehoben wird. — Bei der Herleitung der Formeln

ist weiter angenommen worden, dass die Amine so schwache Basen sind, dass in den Lösungen vorkommende Aminiumionen vernachlässigt werden können. Eine Korrektion hierfür wurde nicht eingeführt, weil die Dissoziationskonstanten der Amine in dem verwendeten Wasser—Alkohol-Gemische unbekannt sind. Bei dem stärksten Amin kann aber die Korrektion nicht 10% in der Dissoziationskonstante des Silberdiaminions übersteigen.

Die bei den verschiedenen Aminen erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Bei den drei untersuchten Nitroanilinen ist die Komplexbildung so gering, dass eine Dissoziationskonstante für die Komplexionen nicht sicher berechnet werden kann.

Tabelle 7. Messungen an Silberdiaminkationen.

Amin	b	a	E	$-\log K$	Mittel
Ammoniak	0·02	0·225	0·100	7·69	7·73
	0·008	0·1125	0·113	7·75	
	0·008	0·0680	0·1485	7·69	
	0·008	0·225	0·072	7·77	
Diäthylamin	0·02	0·1941	0·1925	6·34	6·37
	0·02	0·377	0·150	6·38	
	0·008	0·1854	0·1675	6·34	
	0·008	0·370	0·126	6·40	
Benzylamin	0·008	0·1520	0·137	7·05	7·06
	0·008	0·2776	0·102	7·07	
Anilin	0·02	0·0994	0·413	3·33	3·17
	0·02	0·2426	0·3675	3·13	
	0·02	0·2556	0·365	3·12	
	0·008	0·1299	0·376	3·13	
	0·008	0·2500	0·341	3·12	
o-Toluidin	0·02	0·1105	0·4135	3·18	3·17
	0·02	0·2146	0·377	3·09	
	0·02	0·337	0·3505	3·09	
	0·008	0·0970	0·380	3·35	
	0·008	0·1815	0·3575	3·13	
	0·008	0·2307	0·3435	3·15	
p-Toluidin	0·008	0·0568	0·3995	3·54	3·48
	0·008	0·0758	0·383	3·55	
	0·008	0·1595	0·348	3·42	
	0·008	0·1905	0·3385	3·41	
Pseudocumidin	0·008	0·0566	0·3885	3·77	3·69
	0·008	0·1508	0·3375	3·65	
	0·008	0·2367	0·312	3·66	
o-Nitroanilin	0·02	0·1	0·472	—	
m-Nitroanilin	0·02	0·1	0·463	(1·7)	
p-Nitroanilin	0·02	0·1	0·464	(1·6)	

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Amin	b	a	E	$-\log K$	Mittel
β-Naphthylamin	0·02	0·120	0·412	3·10	3·23
	0·008	0·0926	0·382	3·36	
Pyridin	0·02	0·2447	0·3235	3·87	3·88
	0·008	0·1326	0·333	3·86	
	0·008	0·1891	0·310	3·91	
	0·008	0·473	0·2625	3·87	
s-Kollidin	0·02	0·1032	0·329	4·80	4·75
	0·008	0·0982	0·298	4·76	
	0·008	0·2008	0·260	4·70	
Piperidin	0·02	0·2681	0·168	6·41	6·45
	0·008	0·0786	0·2125	6·44	
	0·008	0·1667	0·1665	6·46	
	0·008	0·2662	0·1395	6·47	
Chinolin	0·02	0·2145	0·345	3·64	3·67
	0·008	0·1356	0·343	3·66	
	0·008	0·2595	0·305	3·70	

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wird die Änderung eines Dissoziationsexponenten einer Säure, eines Aminiumions und eines Silberdiaminions studiert, wenn man das Lösungsmittel Wasser gegen einen mehr oder weniger wässerigen Äthylalkohol vertauscht.

Schliesslich wird gezeigt, dass ein inniger Zusammenhang zwischen den Dissoziationsexponenten eines Aminiumions und eines Silberdiaminions vorhanden ist. Um dies zu zeigen, sind eine Reihe Messungen von den Dissoziationsexponenten verschiedener Silberdiaminionen in einem Wasser—Äthylalkohol-Gemisch mit 50 molprozentigem Wasser ausgeführt worden. Diese Dissoziationsexponenten wurden mit denjenigen der Aminiumionen in Wasser verglichen, was zulässig ist, da die Dissoziationsexponenten wenig von dem Verhältnis zwischen Wasser und Alkohol abhängig sind.

Es ist meine Absicht, diese Untersuchung fortzusetzen, um teils genauere Werte der Dissoziationsexponenten zu erhalten, teils eine grössere Anzahl Aminium- und Silberdiaminionen zu untersuchen.

Lund, Chemisches Institut der Universität (Anorganische Abteilung).
August 1933.

Die Hemmung der EDERschen Reaktion durch Fremdstoffzusatz.

Von

K. Weber.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der technischen Fakultät der Universität in Zagreb.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 34.)

Es wurde die Hemmung der unsensibilisierten und der optisch sensibilisierten EDERschen Reaktion durch Zusatz von ein- und zweiwertigen Phenolen in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration gemessen. Die Bestimmung der hemmenden Wirkung wurde bei der unsensibilisierten Reaktion sowohl bei Abwesenheit von Sauerstoff als auch bei intensiver Durchleitung desselben durch das Reaktionsgemisch vorgenommen. Es wurde weiterhin der Einfluss der Intensität des eingestrahlten Lichtes auf die Geschwindigkeit der EDERschen Reaktion bestimmt, dann durch Spektralaufnahmen im Ultraviolett eine Komplexbildung zwischen dem Quecksilberchlorid und dem Ammoniumoxalat festgestellt und dieser Komplex als der lichtempfindliche Bestandteil des Reaktionsgemisches erkannt, schliesslich die löschende Wirkung der Phenole auf die Fluorescenz des benutzten optischen Sensibilisators (Eosin) gemessen. Die Bedeutung der Versuchsergebnisse für die Klärung des Mechanismus der Reaktion wird besprochen.

Einleitung und Versuchsmethoden.

Der als „EDERsche Reaktion" bekannten photochemischen Reduktion des Quecksilberchlorids bei Anwesenheit von Ammoniumoxalat, die nach der Bruttogleichung

$$2\,HgCl_2 + \begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{array} \xrightarrow{\text{Licht}} Hg_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,CO_2$$

verläuft, wurde bisher von verschiedenen Forschern schon eine grosse Anzahl von Arbeiten[1]) gewidmet, aber ohne dass es gelungen wäre, den Reaktionsmechanismus in befriedigender Weise aufzuklären. Da ich

[1]) Neuere Literatur über die EDERsche Reaktion: CARTLEDGE, G. H. und DJANG, T. G., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3583, 3214. KRAUS, F. und BERGE, K., J. prakt. Chem. **136** (1933) 257. ROSEVEARE, W. E. und OLSON, A. R., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1716, **52** (1930) 2612. SCHPOLSKI, E. W., Chem. J. Sev. W. J. physik. Chem. **2** (1931) 468, Nature **126** (1930) 647. MUKERJI, B. K. und DHAR, N. R., J. Soc. chem. Ind. Japan **2** (1925) 277, Z. anorg. allg. Chem. **128** (1923) 212, Akad. Amsterdam Versl. **29** (1921) 1023. WINTER, CH., Z. wiss. Photogr. **7** (1909) 420, **11** (1912) 60, **13** (1913) 89. Die ältere Literatur ist zu finden bei PLOTNIKOW, J., Lehrbuch der allgemeinen Photochemie. Berlin 1920. S. 467.

in einer früheren Arbeit[1]) darauf hinwies, dass diese Reaktion einer Hemmung durch Fremdstoffzusatz — so besonders durch Zusatz von Phenolen — weitgehend zugänglich ist, schien es mir angezeigt zu sein diesen Hemmungsvorgang näher zu untersuchen, um festzustellen, inwiefern derselbe zur Klärung des Reaktionsmechanismus herangezogen werden kann. Der Einfluss von Fremdstoffzusatz auf die Geschwindigkeit der EDERschen Reaktion wurde zwar qualitativ schon öfter beobachtet, quantitativ jedoch nur die Wirkung von anorganischen Substanzen gemessen[2]). Für den Reaktionsmechanismus scheint von diesen älteren Messungen besonders die aus WINTHERS Versuchsergebnissen hervorgehende — von diesem Forscher jedoch nicht näher gewürdigte — Beobachtungstatsache von Bedeutung zu sein, dass das Maximum der Sensibilisierung durch Ferrichlorid mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Lösung nach höheren Eisenchloridkonzentrationen verschoben wird, also dass die Hemmungsfähigkeit des im Überschuss vorhandenen Eisenchlorids um so grösser ist, je weniger Sauerstoff die Lösung enthält. Es verhalten sich dabei — was wesentlich ist — die beiden hemmenden Substanzen nicht additiv, woraus man folgern kann, dass man die EDERsche Reaktion in zwei Teile — Teilreaktionen — zerlegen kann, die einer Hemmung durch Fremdstoffzusatz in verschiedenem Ausmass zugänglich sind. Die Richtigkeit dieser Folgerung geht aus den Ergebnissen dieser Arbeit noch deutlicher hervor.

Diesen Gedankengang berücksichtigend, wurde die hemmende Wirkung der Phenole auf die unsensibilisierte EDERsche Reaktion sowohl bei Abwesenheit von Sauerstoff — was durch intensives Durchleiten von CO_2 durch das Reaktionsgemisch erreicht wurde — als auch bei ständiger Sauerstoffsättigung gemessen. Belichtet wurden die Lösungen, die sich in einem Quarzkölbchen befanden, mit dem unfiltriertem Lichte einer Quarzquecksilberlampe, wobei bei allen Versuchen besonders auf streng gleiche Versuchsbedingungen geachtet wurde. Die Konzentration der EDERschen Lösung war bei allen belichteten Lösungen: 0·0442 Mol/Liter $HgCl_2$ und 0·1611 Mol/Liter $C_2O_4(NH_4)_2$ und das Gesamtvolum der Lösung (EDERsche Lösung + Phenol) 100 cm³. Auf besonders genaue Temperaturkonstanz wurde nicht geachtet, weil der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion

---

[1]) WEBER, K., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 18. [2]) WINTHER, CH., loc. cit. BERGER, G., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40** (1921) 387.

sehr klein ist (nach PADOA und MINGANTI[1]) beträgt er nur 1·05) und weiterhin weil die Quarzlampe keine nennenswerte Erwärmung des Reaktionsgemisches verursacht. Die Versuchstemperatur betrug immer 18° C ± 1°. Bei den Messungen der Hemmung der durch Eosin sensibilisierten EDERschen Reaktion wurde die Lösung in einem Glaskolben mit dem Lichte einer Glühlampe (100 Watt) belichtet und ihre Temperatur durch Wasserkühlung gleichfalls auf 18° ± 1° konstant gehalten. Das während der Belichtung ausgeschiedene Kalomel wurde abfiltriert und seine Menge durch jodometrische Titration bestimmt. Die Geschwindigkeitskurven wurden erhalten, indem man identische Lösungen nacheinander verschieden lang belichtete und die Menge des ausgeschiedenen Kalomels bestimmte. Auf Reinheit, und zwar hauptsächlich auf die Abwesenheit von optischen Sensibilisatoren wurden die verwendeten Chemikalien mit Hilfe von Lichtfilterversuchen geprüft. Es wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Filtern, die nur das langwellige Ultraviolett (366 mμ) und sichtbares Licht durchlassen, keine nennenswerte Kalomelausscheidung, selbst bei sehr langem Belichten, erfolgt, was zu beweisen scheint, dass die verwendeten Chemikalien keine praktisch zur Auswirkung kommende Mengen von optischen Sensibilisatoren (Ferrisalze) enthalten haben.

Die Hemmung der unsensibilisierten Reaktion.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass die Phenole auf Quecksilberchlorid reduzierend zu wirken vermögen. Die Geschwindigkeit dieser Reduktion ist aber klein, und obzwar sie durch Zusatz von Ammoniumoxalat noch erhöht wird — was wahrscheinlich durch die Pufferwirkung dieses Salzes erklärt werden kann — vermögen Phenol, *o*-Kresol, Brenzcatechin und Hydrochinon in kleinen Konzentrationen erst nach Stunden dauernder Einwirkung aus der EDERschen Lösung wägbare Mengen von Kalomel auszuscheiden. Diese Wirkung konnte daher bei der kurzdauernden photochemischen Reduktion vernachlässigt werden. Es ist aber von prinzipiellem Interesse, dass Substanzen, die thermisch reduzierend wirken auf die EDERsche Lösung, ihre photochemische Reduktion hemmen können.

Die Geschwindigkeitskurven der unsensibilisierten EDERschen Reaktion bei Abwesenheit von Sauerstoff besitzen einen exponentiellen Verlauf (vgl. die Fig. 1), trotzdem bei den benutzten Konzentrationen

---

[1]) PADOA, M. und MINGANTI, M., Atti Accad. Lincei **24** (1915) 97.

das aktive Licht vollständig absorbiert wurde. Diese Beobachtung spricht für eine Hemmung der Reaktion durch die Reaktionsprodukte, und es musste daher, um bei der Messung der Hemmung durch Fremdstoffzusatz diesen Effekt auszuschalten, jeweils die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bestimmt werden. Dies erfolgte auf graphischem Wege durch Anlegung der Tangente des Anfangspunktes der Geschwindigkeitskurve. Der Verlauf dieser Tangente entspricht der Anfangsgeschwindigkeit und diese wird zahlenmässig (relativ) ausgedrückt als diejenige Anzahl von Kubikzentimeter 0·1 norm. Jodlösung, die zur Oxydation der bei Beibehaltung der betreffenden Anfangsgeschwindigkeit nach 5 Minuten ausgeschiedenen Menge Kalomels notwendig wäre. Die Werte dieser Anfangsgeschwindigkeit (v) sind für die unsensibilisierte und von Sauerstoff befreite Edersche Reaktion bei Zusatz verschiedener Mengen von Phenolen aus den Tabellen 1 bis 4 ersichtlich. $v_{\%}$ ist die Anfangsgeschwindigkeit, ausgedrückt in Prozent der zusatzfreien Anfangsgeschwindigkeit, und Hw.K. bedeutet die Halbwertkonzentration, d. h. diejenige molare Konzentration des Phenols, welche die Anfangsgeschwindigkeit der Ederschen Reaktion auf die Hälfte herabsetzt. Die Fig. 1 zeigt den Verlauf der Geschwindigkeitskurve der zusatzfreien Ederschen Reaktion (1), dann bei Zusatz von 0·002 Mol/Liter (2), 0·005 Mol/Liter (3), 0·01 Mol/Liter (4) und 0·02 Mol/Liter (5) *o*-Kresol. Die Fig. 2 zeigt den exponentiellen Abfall der Anfangsgeschwindigkeit der Ederschen Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten *o*-Kresols.

Tabelle 1.

Phenol Mol/Liter	v	$v_{\%}$
—	9·00	100
0·025	4·70	52·2
0·050	2·90	32·2
0·100	1·90	21·0

Hw.K. = 0·028

Tabelle 2.

o-Kresol Mol/Liter	v	$v_{\%}$
—	9·00	100
0·002	6·75	75·0
0·005	4·08	45·3
0·010	2·15	24·0
0·020	1·48	16·4

Hw.K. = 0·0044

Tabelle 3.

Brenzcatechin Mol/Liter	v	$v_{\%}$
—	9·00	100
0·0002	5·00	55·6
0·0005	3·28	36·4
0·0010	1·82	20·2

Hw.K. = 0·00025

Tabelle 4.

Hydrochinon Mol/Liter	v	$v_{\%}$
—	9·00	100
0·0002	5·20	57·8
0·0005	3·75	41·7
0·0010	2·40	26·7
0·0050	0·90	10·0

Hw.K. = 0·00033

Die Geschwindigkeitskurven der EDERschen Reaktion bei ständiger Sauerstoffsättigung — was durch intensive Durchleitung von Sauerstoff während der Belichtung durch die reagierende Lösung

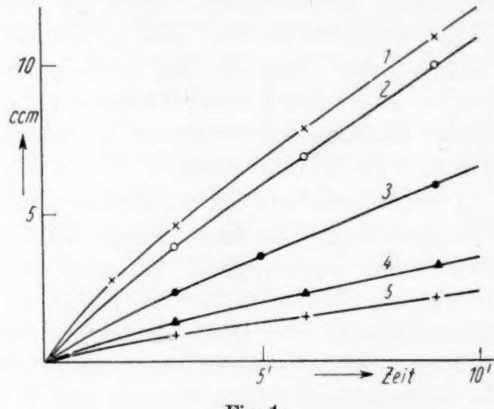


Fig. 1.

erreicht wurde — zeigen durchwegs einen linearen Verlauf, sowohl bei Abwesenheit als auch bei Zusatz von Phenolen. Eine Hemmung durch die Reaktionsprodukte scheint hier also nicht vorhanden zu sein. Die Fig. 3 zeigt die Geschwindigkeitskurven der zusatz-

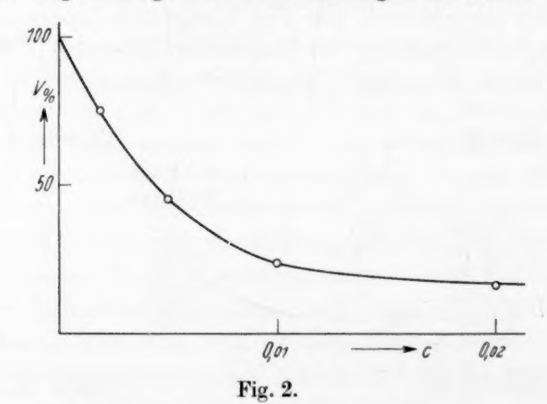


Fig. 2.

freien EDERschen Reaktion (1), sowie die Kurven bei Zusatz von 0·01 Mol/Liter (2), 0·04 Mol/Liter (3), 0·07 Mol/Liter (4) und 0·1 Mol/Liter (5) Hydrochinon. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist bei Sauerstoffsättigung sehr klein, was eine Belichtungsdauer von bis zu 2 Stunden bedingt. Die Anfangsgeschwindigkeit der zusatzfreien EDERschen

Reaktion bei Abwesenheit von Sauerstoff verhält sich zur Geschwindigkeit bei Sauerstoffsättigung wie 0·38 : 9·0, also wie 1 : 23·7. Die Beobachtungstatsachen, erstens, dass sich bei Sauerstoffsättigung die Form der Geschwindigkeitskurve ändert und — bei vollständiger Lichtabsorption — linear verläuft, also den Charakter einer reinen Photoreaktion besitzt, zweitens, dass durch Sauerstoffeinleitung die Reaktion nicht vollständig zum Stillstand gebracht werden kann, und schliesslich drittens, dass — wie wir sogleich sehen werden — die Hemmung durch Fremdstoffzusatz bei Sauerstoffsättigung bedeutend kleiner ist als bei Abwesenheit desselben, sprechen deutlich dafür, dass es sich bei der Ederschen Reaktion um zwei Teilreaktionen handelt. Die

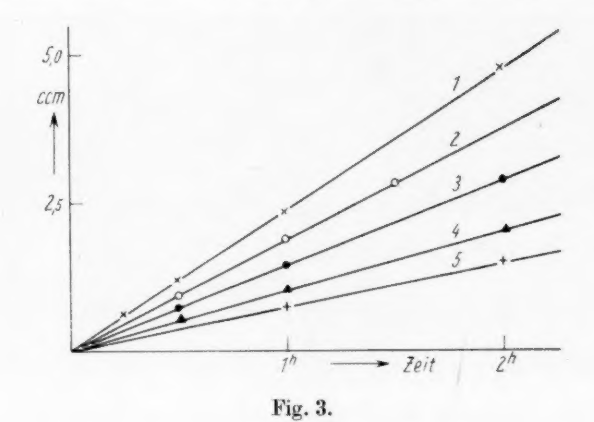


Fig. 3.

erste rein photochemische Teilreaktion kann durch den Sauerstoff nicht gehemmt werden und ist der Hemmung durch Phenole nur wenig zugänglich, während die daran anschliessende Teilreaktion sowohl durch Sauerstoff als auch durch Phenole stark gehemmt wird, und den Charakter einer Kettenreaktion besitzt mit einer Mindestkettenlänge von 23·7 Gliedern.

Die schon erwähnte Hemmung der Ederschen Reaktion durch Phenole bei Sauerstoffsättigung, wird durch die Zahlen der Tabellen 5, 6 und 7 wiedergegeben. Da bei diesen Messungen verhältnismässig grosse Konzentrationen der Phenole benutzt werden mussten und die Belichtung lange dauerte, konnte bei der Bestimmung der Hemmung durch Hydrochinon (Tabelle 7) die reduzierende Wirkung dieser Substanz im Dunkeln nicht mehr vernachlässigt werden. Es wurde daher, um die Geschwindigkeit der Lichtreaktion (v_L) zu erhalten, für jede

Tabelle 5.

Phenol Mol/Liter	v	$v_{\%}$
—	2·35	100
0·05	2·20	93·6
0·20	1·70	72·3
0·40	1·34	57·0

Hw.K. = 0·530

Tabelle 6.

o-Kresol Mol/Liter	v	$v_{\%}$
—	2·35	100
0·05	1·68	71·6
0·10	1·34	57·0
0·20	0·98	42·0

Hw.K. = 0·144

Tabelle 7.

Hydrochinon Mol/Liter	v	v_D	$v_{L\%}$
—	2·35	—	100
0·01	1·91	—	81·3
0·04	1·46	—	62·1
0·07	1·37	0·36	43·1
0·10	1·32	0·58	31·5

Hw.K. = 0·054

Hydrochinonkonzentration die Geschwindigkeit der Reaktion im Dunkeln (v_D) bestimmt und dann von der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (v) in Abzug gebracht. Obzwar ein solches Vorgehen nicht einwandfrei ist und auch nicht der richtigen Anwendung des von J. Plotnikow[1]) gegebenen Additionsprinzips entspricht, wurde es hier dennoch angewandt, erstens, weil die dadurch verursachten Fehler gewöhnlich nicht gross sind und zweitens, weil für eine genaue Berücksichtigung der Wirkung der Dunkelreaktion eine Reihe von über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehenden experimentellen Bestimmungen erforderlich gewesen wären. Diese Inkorrektheit in der Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion kann zur Folge haben, dass der in der Tabelle 7 angegebene Wert der Halbwertkonzentration etwas zu klein ist, die Grössenordnung dürfte aber dadurch nicht geändert werden. Die reduzierende Wirkung des Brenzcatechins ist bei Sauerstoffsättigung, mit Rücksicht auf die notwendigen langen Belichtungszeiten und grossen Konzentrationen, so gross, dass eine annähernd genaue Bestimmung der Halbwertkonzentration der Hemmung nicht möglich ist. Sie dürfte aber grösser als 0·05 Mol/Liter sein.

Die Hemmung der unsensibilisierten Ederschen Reaktion durch Zusatz von Phenolen kann zwei verschiedene Ursachen haben. Erstens können die Phenole desaktivierend wirken auf durch Lichtstrahlen

[1]) Plotnikow, J., Z. physik. Chem. **58** (1907) 2; **64** (1908) 2.

aktivierte Molekeln, bzw. auf Molekeln die sich sekundär, etwa im Verlaufe einer Reaktionskette aktivieren. Zweitens aber können die Phenole auch durch innere Filterwirkung die EDERsche Reaktion hemmen. Diese innere Filterwirkung die prinzipiell — mit Rücksicht darauf, dass sich die Absorptionsbanden der Phenole im Ultraviolett weitgehend mit denen des Quecksilberchlorids und Ammoniumoxalats überdecken — sicher vorhanden ist, kann man genau nicht berechnen, weil die Absorptionskonstanten der EDERschen Lösung wegen deren grossen Lichtempfindlichkeit nicht gemessen werden können. Die Berechnung dieser Absorptionskonstanten aus den Absorptionen der Komponenten ($HgCl_2$ und $C_2O_4(NH_4)_2$) ist aber darum nicht möglich,

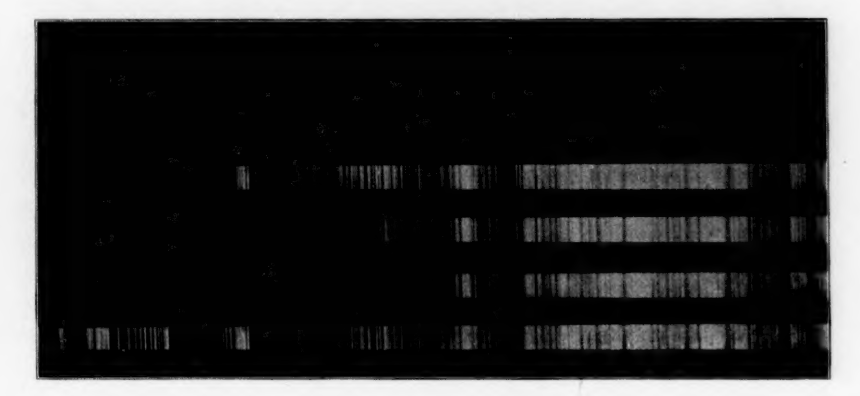


Fig. 4.

weil diese Substanzen in der EDERschen Lösung eine Komplexverbindung eingehen[1]), was eine bedeutende Veränderung der Absorption — Verschiebung gegen den sichtbaren Teil des Spektrums — zur Folge hat. Diese Erscheinung ist aus der Spektralaufnahme der Fig. 4 ersichtlich. Das erste Spektrum unterhalb der Wellenlängenskala wurde durch eine 0·044 mol. Quecksilberchloridlösung hindurch aufgenommen (die Schichtdicke des Quarzgefässes mit der Lösung betrug 5 cm), das zweite Spektrum durch eine 0·161 mol. Lösung von Ammoniumoxalat, das dritte Spektrum durch ein aus gleichen Teilen dieser Lösungen hergestelltes Gemisch (EDERsche Lösung), und das vierte Spektrum ist das der Lichtquelle (Eisenbogen). Durch alle Lösungen

[1]) Diese Annahme ist nicht neu, es fehlte jedoch bisher für sie ein experimenteller Beweis.

wurde vor und während der Aufnahme ein intensiver Sauerstoffstrom geleitet, womit man bei der Ederschen Lösung verhindern konnte, dass diese während der Exposition (2 Sekunden) photochemisch zersetzt wurde. Es ist aus diesen Aufnahmen deutlich zu sehen, dass die Lage der Absorptionsgrenze bei der Ederschen Lösung gegenüber der der Komponenten bedeutend nach längeren Wellenlängen verschoben ist, die Komplexverbindung also ein breiteres Absorptionsgebiet umfasst. Das aber diese Komplexverbindung auch tatsächlich die photoaktive Komponente der Ederschen Lösung ist, kann man durch Versuche zeigen, die mit Hilfe dieser Lösung eine aktinometrische Bestimmung der Absorptionskonstanten des Quecksilberchlorids und des Ammoniumoxalats im Ultraviolett bezwecken. Belichtet man nämlich die Edersche Lösung mit Hilfe der Quarzlampe und schaltet dabei ein Quarzgefäss, das verschieden konzentrierte Lösungen von $HgCl_2$ oder $C_2O_4(NH_4)_2$ enthält in den Strahlengang, so müsste, wenn diese Salze die photoaktiven Komponenten sind, zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Lichtschwächung und der Geschwindigkeit bei Lichtschwächung durch die Salzlösungen eine einfache Beziehung bestehen, aus welcher man bei Berücksichtigung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität die Absorptionskonstanten für die Salze berechnen könnte. Diese Absorptionskonstanten würden einen Mittelwert zwischen den Konstanten für die einzelnen zur Bestrahlung benutzten Wellenlängen darstellen, dürften aber wenigstens eine annähernde Konstanz ergeben. Ist aber die Komplexverbindung die photoaktive Komponente, so werden bei diesen Messungen Absorptionskonstanten erhalten, die — mit Rücksicht darauf, dass die Absorption der Komplexverbindung ein grösseres Spektralgebiet umfasst — mit zunehmender Salzkonzentration kleiner werden, die Lichtschwächung also hinter dem zu erwartenden Wert zurückbleiben.

Um diese Versuche durchführen zu können, wurde zunächst die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Ederschen Reaktion von der Lichtintensität untersucht. Zur Lichtschwächung wurden geschwärzte Drahtnetze oder ein rotierender Sektor benutzt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse (Tabelle 8) zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der vom Sauerstoff befreiten Ederschen Reaktion der Quadratwurzel aus der Lichtintensität proportional ist, während sich bei Sauerstoffsättigung Werte ergeben, die sich stark einer direkten Proportionalität nähern.

Tabelle 8.

J	v	J_1/J_2	v_1/v_2	$\sqrt{J_1}/\sqrt{J_2}$	
100	9·00				ohne O_2
50	5·99	2·0	1·502	1·414	
29·8	4·85	3·355	1·855	1·832	
100	2·35				O_2-Sättigung
50	1·27	2·0	1·852	1·414	
29·8	0·93	3·355	2·530	1·832	

Diese Feststellung berücksichtigend wurde nun versucht die Absorptionskonstante für $HgCl_2$ zu bestimmen, also aus den Reaktionsgeschwindigkeiten nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{\log v_1^2 - \log v_2^2}{c \cdot p}$$

zu berechnen. Die erhaltenen Resultate (Tabelle 9) zeigen, dass die dekadische Absorptionskonstante (ε) stark mit zunehmender Konzentration abnimmt, was den obigen Auseinandersetzungen zufolge aber zu beweisen scheint, dass nicht das Quecksilberchlorid die photoaktive Komponente der Ederschen Lösung ist. Da auch bei den Messungen der Absorption des Ammoniumoxalats prinzipiell identische Ergebnisse erhalten wurden, scheint bewiesen zu sein, dass die erwähnte Komplexverbindung die photoaktive Komponente der Ederschen Lösung bildet.

Tabelle 9.

$HgCl_2$ Mol/Liter	v	ε
—	9·00	—
$5 \cdot 10^{-4}$	6·65	109·5
$2·5 \cdot 10^{-3}$	3·30	72·6
$5 \cdot 10^{-3}$	2·20	51·0

Eine genaue Berechnung der inneren Filterwirkung durch die Phenole ist also — wie schon erwähnt — nicht möglich, man kann aber, wenn man die Grössenordnung der Absorptionskonstanten der Phenole ähnlich wie beim $HgCl_2$ aktinometrisch bestimmt, wenigstens annähernd diejenige Lichtmenge bestimmen, die maximal von den Phenolen den Komponenten der Ederschen Lösung entzogen wird[1]). So wurden folgende approximative Absorptionskonstanten erhalten: für Ammoniumoxalat $\varepsilon = 330$, für Hydrochinon $\varepsilon = 1000$ und für

[1]) Da die Absorption der Komplexverbindung grösser ist als die ihrer Komponenten, wird die Absorptionsverminderung durch die Phenole tatsächlich immer noch kleiner sein.

Phenol $\varepsilon = 50$. Aus diesen Zahlen berechnet sich für die von Sauerstoff befreite Edersche Reaktion nach der Formel

$$A_1 = J_0 \frac{\varepsilon_1 c_1}{\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3} [1 - 10^{-\varepsilon_1 c_1 p - \varepsilon_2 c_2 p - \varepsilon_3 c_3 p}],$$

dass das Hydrochinon bei der Halbwertkonzentration nur 0·57 % des eingestrahlten Lichtes absorbiert und so der Ederschen Reaktion entzieht. Bei der Benutzung des Phenols als hemmende Substanz ist diese Absorption noch geringer. Die durch so geringe Absorptionen verursachten Hemmungen der Reaktion bewegen sich aber innerhalb der Fehlergrenzen der benutzten Bestimmungsmethoden, und es sei daher festgestellt, dass die Hemmung der von Sauerstoff befreiten Ederschen Reaktion durch die Phenole nur durch eine Desaktivierung der im Reaktionsverlauf sich bildenden aktivierten Molekeln oder Ionen erfolgt.

Bedeutend grösser ist aber die Absorption der Phenole in der Ederschen Lösung bei den Versuchen mit Sauerstoffsättigung, da hier die Hemmung bedeutend kleiner ist und also mit grösseren Phenolkonzentrationen gearbeitet wurde. Für das Hydrochinon berechnet sich in diesem Falle bei der Halbwertkonzentration eine Absorption von 48·7 %. Also etwa die Hälfte des eingestrahlten Lichtes wird durch das Hydrochinon der Ederschen Lösung entzogen. Da aber bei Sauerstoffsättigung die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional ist der Lichtintensität, kann man folgern, dass in diesem Falle die Hemmung ausschliesslich — oder mindestens fast ausschliesslich — durch die innere Filterwirkung verursacht wird.

Für die Klärung des Mechanismus der Ederschen Reaktion sind diese Feststellungen von besonderer Bedeutung, weil sie zeigen, dass die erste Teilreaktion, deren unmittelbare Ursache in der Lichteinwirkung zu suchen ist, einer Hemmung durch Fremdstoffzusatz nicht zugänglich ist, was die Annahme rechtfertigt, dass der Primärakt nicht eine Molekelanregung, sondern eine Zersetzung der Komplexverbindung der Ederschen Lösung durch Lichtabsorption in einem Elementarakte darstellt. Anschliessend an diesen Primärakt dürften sich dann aktivierte Molekeln oder Ionen bilden, deren Aktivierungsenergie durch Fremdstoffe leicht in kinetische Translationsenergie umgewandelt werden kann.

Die Hemmung der sensibilisierten Reaktion.

Die Hemmung der optisch sensibilisierten Ederschen Reaktion durch die Phenole wurde nur in Kohlendioxydatmosphäre gemessen.

Es wurde damit hauptsächlich bezweckt festzustellen, ob die auf die Lichtabsorption folgende Sekundärakte (Kettenreaktionen) auch bei der optisch sensibilisierten Reaktion in gleichem Masse gehemmt werden können, wie bei der Reaktion, die durch direkte Einstrahlung hervorgerufen wird. Aus zwei Gründen schien sich eine solche Feststellung zu lohnen, erstens konnte eventuell die Frage beantwortet werden, ob ausser den sekundären Reaktionen auch noch der Sensibilisator in seiner Funktion gehemmt werden kann, und zweitens konnte man die Entscheidung darüber erwarten, ob bei Einstrahlung verschiedener Lichtenergien, und zwar verschieden bezüglich ihrer Frequenz, gleiche oder verschiedene Sekundärakte (Reaktionsketten) erhalten werden.

Die Messungen zeigten zunächst, dass die Geschwindigkeitskurven, wie bei der unsensibilisierten Reaktion, einen exponentiellen Verlauf nehmen, trotzdem der Sensibilisator während der Reaktion nicht verbraucht wird. Diese Beobachtung kann wieder durch die Annahme einer Hemmung durch die Reaktionsprodukte gedeutet werden. Die Hemmung durch die Phenole ist, wie das die Zahlen der Tabellen 10 bis 13 zeigen, bei allen Stoffkombinationen w e s e n t l i c h k l e i n e r als bei der unsensibilisierten Reaktion. Die Wirkung der Phenole auf

Tabelle 10.

Phenol Mol/Liter	v	$v_{0/0}$
—	8·30	100
0·02	4·77	57·5
0·05	3·32	40·0
0·10	2·49	30·0

Hw.K. = 0·030

Tabelle 11.

o-Kresol Mol/Liter	v	$v_{0/0}$
—	8·30	100
0·01	4·70	56·6
0·02	3·21	38·6
0·05	1·33	16·0

Hw.K. = 0·014

Tabelle 12.

Brenzcatechin Mol/Liter	v	$v_{0/0}$
—	8·30	100
0·0005	6·30	75·9
0·0010	4·98	60·0
0·0025	2·70	32·5
0·0050	1·55	18·7

Hw.K = 0·0014

Tabelle 13.

Hydrochinon Mol/Liter	v	$v_{0/0}$
—	8·30	100
0·0005	6·20	74·7
0·0010	4·42	53·3
0·0025	2·00	24·1
0·0050	1·10	13·3

Hw.K. = 0·0011

Tabelle 14.

Löschsubstanz	Hw.K.
Phenol	0·047
o-Kresol	0·029
Brenzcatechin	0·030
Hydrochinon	0·028

die Fluorescenz des Eosins wurde in einer anderen Versuchsreihe gemessen, wobei sich ergab (Tabelle 14), dass die Phenole die Fluorescenz dieses Sensibilisators stark auslöschen. Wenn man bedenkt, dass die Fluorescenzlöschung und die Hemmung photochemischer Reaktionen prinzipiell als identische Vorgänge zu betrachten sind[1]), so müsste man, wenn bei der sensibilisierten EDERschen Reaktion das Eosin als solches den optischen Sensibilisator bilden würde, eine grössere Hemmung dieser Reaktion durch die Phenole erhalten. Da die Hemmung aber kleiner ist, können wir die oben gestellte erste Frage dahin beantworten, dass die Wirkung des optischen Sensibilisators einer Hemmung durch die Phenole nicht zugänglich ist, was wieder dafür spricht, dass der Sensibilisator mit der EDERschen Lösung eine Komplexverbindung eingeht, welche dann bei Lichteinwirkung durch direkten Zerfall die Reaktion einleitet. Die zweite Frage beantworten diese Versuche in dem Sinne, dass sich anscheinend bei der Einstrahlung von Licht grösserer Frequenz Reaktionsketten ausbilden, deren Kettenlänge auch grösser ist und deren Abbruch durch die Fremdstoffe sich daher in einer stärkeren Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit dokumentiert.

Zusammenfassung.

Phenole wirken stark hemmend auf die von Sauerstoff befreite EDERsche Reaktion, indem sie aktivierte Molekeln oder Ionen, die sich anschliessend an den Primärakt bilden, desaktivieren. Die EDERsche Reaktion bei Sauerstoffsättigung vermögen die Phenole nur durch innere Filterwirkung zu hemmen.

Die photoaktiven Komponente der unsensibilisierten EDERschen Reaktion ist eine Komplexverbindung, die sich durch Lichtabsorption direkt zersetzt.

Die durch Eosin sensibilisierte EDERsche Reaktion wird gleichfalls durch Phenole gehemmt. Die photoaktive Komponente dieser Reaktion ist eine Komplexverbindung des Sensibilisators mit den Komponenten der EDERschen Lösung.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. J. PLOTNIKOW, möchte ich für die Bereitstellung der Institutsmittel für diese Arbeit bestens danken.

[1]) Vgl. BAUR, E., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 465. WEBER, K., loc. cit.

Das Absorptionsvermögen des festen Kobaltes für Wasserstoff und Stickstoff.

Von

A. Sieverts und **H. Hagen.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 34.)

Die Löslichkeit von Wasserstoff und Stickstoff in Kobalt wird zwischen 600 und 1200° C bei Drucken bis zu 1 Atm. bestimmt.

In einer Übersicht über das Absorptionsvermögen von Metallen für Gase wurde vor einiger Zeit[1]) eine Neubestimmung der Werte für Kobalt—Wasserstoff in Aussicht gestellt. Bis jetzt ist die Löslichkeit des Wasserstoffes nur einmal mit 11·0 g Kobaltpulver gemessen worden[2]).

Tabelle 1. (Beobachter: P. Beckmann.)

Temperatur ° C . . .	700	800	900	1000
mg H_2 auf 100 g *Co*	0·130	0·179	0·269	0·440

Stickstoff wurde als unlöslich betrachtet und zur Eichung benutzt. — Die Ergebnisse der Nachprüfung seien in aller Kürze wiedergegeben.

Versuche mit reinem Kobaltpulver.

Reinstes Kobaltpulver von Kahlbaum enthielt neben Spuren Eisen einige Zehntel Prozent Sauerstoff. Das Pulver wurde zunächst im Wasserstoffstrom bei 800° reduziert und sodann bei der gleichen Temperatur im Absorptionskolben aus Quarzglas mit ruhendem aber oft erneuertem Wasserstoff 10 Tage lang behandelt. Zur Messung der Absorption wurde bei jeder Versuchstemperatur[3]) neuer Wasserstoff eingelassen und nach der Ablesung wieder abgepumpt. Die Volumina stellten sich sehr rasch ein. Alle Messungen wurden mehrfach wiederholt, die Einstellungen waren unabhängig von der Versuchsdauer (3 bis 45 Minuten). Das Volumen des freien Gases wurde mit Argon ermittelt.

---

[1]) Sieverts, A., Z. Metallkde **21** (1929) 43. [2]) Sieverts, A., Z. physik. Chem. (A) **60** (1907) 129, daselbst auch die ältere Literatur über Kobalt und Wasserstoff. [3]) War die Temperatur über 1000° gestiegen, so entglaste der Quarzglaskolben beim Abkühlen unter 600°.

Die Isobare.

Für Wasserstoff von Atmosphärendruck (753 mm) wurden mit 67·2 g *Co* folgende Werte erhalten:

Tabelle 2.

Temperatur °C	600	700	800	900	1000	1100	1150	1200
mg H_2 auf 100 g *Co*	0·08[2]	0·110*)	0·167	0·227	0·298	0·390	0·437	0·490**)
H:10000 *Co*	0·47	0·65	0·98	1·34	1·76	2·30	2·58	2·89
Vol. H_2[1] auf 1 Vol. *Co*	0·08	0·108	0·164	0·223	0·293	0·383	0·430	0·481

*) Druck: 752 mm. **) Druck: 756 mm.

Die alten Werte (Tabelle 1) liegen alle etwas höher. Wahrscheinlich war damals das Kobalt nicht ganz oxydfrei.

Isothermen

wurden bei 900 und 1000° aufgenommen. In Tabelle 3 bedeutet p den Druck in Millimeter Quecksilber, m die von 67·6 g *Co* aufgenommenen Kubikzentimeter H_2 (NTP).

Tabelle 3.

Isotherme 900°

p	762	635	502	340	261	231	144	104
m	1·60	1·46	1·31	1·09	1·00	0·86	0·70	0·60
$\sqrt{p}: m$	17·2	17·2	17·1	16·9	16·1	17·7	17·1	17·0

Isotherme 1000°

p	774	756	661	471	404	354	228	176	115	60	25
m	2·30	2·20	2·10	1·74	1·66	1·49	1·22	1·08	0·85	0·65	0·46
$\sqrt{p}: m$	12·1	12·5	12·2	12·5	12·1	12·6	12·4	12·3	12·6	12·0	10·9

Wie für alle Metalle, die wenig Wasserstoff lösen, gilt die Beziehung: $m = k\sqrt{p}$.

Versuche mit Stickstoff.

Da die Eichung mit Argon durchgeführt war, konnte auch die Frage nach der Löslichkeit des Stickstoffes in Kobalt geprüft werden. Benutzt wurde Stickstoff aus Eisennitrid[3]). Die an 67·2 g Kobalt mit Stickstoff von 752 mm Druck gemessenen „Absorptionen" waren folgende (in der Reihenfolge der Einzelversuche):

---

[1]) Gemessen bei 0° und 760 mm *Hg*; die Dichte des Kobalts ist = 8·8 gesetzt.
[2]) Bestimmung von K. Haskamp. [3]) Vgl. z. B. Sieverts, A., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 300.

Tabelle 4.

Temp. °C	800	900	1000	1000	1100	1200	1200	1200	1100	700
cm³ N_2	−0·10	−0·07	+0·05	−0·09	+0·12	+0·11	+0·11	+0·07	+0·03	0·00

Alle Zahlen liegen dicht um den Nullwert. Falls das Argon unlöslich ist, kann also auch der Stickstoff als praktisch unlöslich angesehen werden.

Versuche mit Drehspänen aus technischem Kobalt.

Aus einem Kobaltstück der Ges. für Elektrometallurgie m. b. H. Nürnberg wurden Drehspäne hergestellt und mit strömendem Wasserstoff bei 800° so lange behandelt, bis das entweichende Gas H_2S-frei war. Im übrigen war die Vorbehandlung dieselbe wie beim reinen Kobalt. Die Späne enthielten 2·5 % Eisen und etwas Nickel (< 0·1 %).

Die Isobare wurde mit 41·5 g *Co* und Wasserstoff von 744 bis 748 mm Druck aufgenommen.

Tabelle 5.

Temperatur °C . . .	600	700	800	900	1000	1100
mg H_2 auf 100 g *Co*	0·08	0·10	0·16	0·21	0·28	0·35
			0·180	0·232		[1]

Ein Vergleich mit Tabelle 2 ergibt, dass die Drehspäne aus technischem Kobalt praktisch das gleiche Absorptionsvermögen für Wasserstoff haben wie das reine Kobaltpulver. Weder die geringe Abweichung in der Zusammensetzung noch die beträchtliche Verschiedenheit der relativen Oberflächen hat einen merklichen Einfluss. — Auch für das technische Metall ist die absorbierte Menge annähernd proportional $\sqrt{p}$ (Messungen bei 800 und 900° bei Drucken zwischen 750 und 45 mm).

In Fig. 1 sind die Isobaren der Wasserstoffabsorption für Eisen, Kobalt und Nickel zusammengestellt. Die Werte beziehen sich auf einen Gasdruck von 1 Atm. und geben die Zahl der Wasserstoffatome an, die von 10000 Atomen des Metalls aufgenommen werden[2]), Das Absorptionsvermögen des Kobaltes liegt zunächst nur wenig unter dem des α-Eisens; grösser wird der Abstand bei Temperaturen oberhalb 900°, weil hier das γ-Eisen mit seinem höheren Lösungsvermögen auftritt. Die Isobare des Nickels verläuft weit oberhalb der des Eisens. Die magnetischen Umwandlungen haben bei keinem der drei Metalle sichtbaren Einfluss auf den Gang der Kurven.

[1]) Die in dieser Zeile befindlichen Werte wurden von K. Haskamp bestimmt.

[2]) Die Werte für Eisen und Nickel sind der Abhandlung von Sieverts, A., Z. Metallkde **21** (1929) 43, entnommen.

Die Unterschiede im Verhalten von *Fe*, *Co*, *Ni* hängen wahrscheinlich mit ihrer verschiedenen Kristallstruktur zusammen. γ-Eisen und Nickel, beide kubisch-flächenzentriert, haben das höchste Aufnahmevermögen für H_2, geringer ist es bei dem kubisch-raumzentrierten α-Eisen, am kleinsten beim hexagonalen Kobalt. Unter bestimmten Bedingungen lässt sich das Kobalt auch in kubisch-flächenzentrierten Kristallen gewinnen[1]). Das Absorptionsvermögen dieser Kobaltform für H_2 wird vermutlich grösser gefunden werden als das des gewöhnlichen Kobaltes.

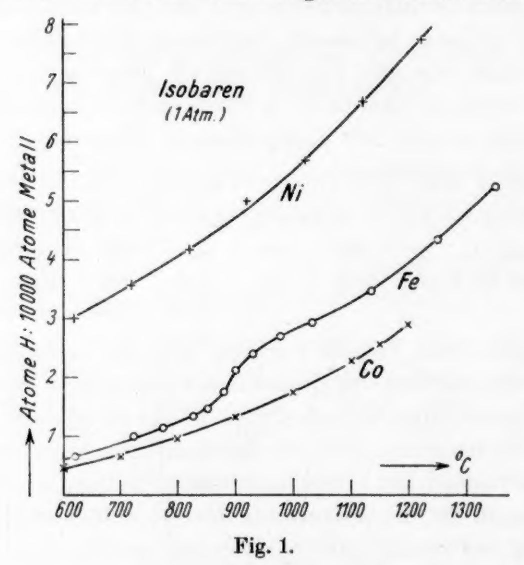


Fig. 1.

Zusammenfassung.

Das Absorptionsvermögen von reinem Kobalt für Wasserstoff von Atmosphärendruck wurde zwischen 600 und 1200° bestimmt. Bei wechselnden Druck ist die absorbierte Menge der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional. — Das Absorptionsvermögen eines technischen Kobaltes mit 2·5% *Fe* war von dem des reinen Kobaltes kaum verschieden. — Stickstoff ist in Kobalt bis 1200° aufwärts praktisch unlöslich.

[1]) Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 58, S. 101f. (1931).

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.

28. Mai 1934.

Oberflächenaktivitätsbestimmungen und Geltungsbereich der TRAUBEschen Regel.

Von

L. I. Weber und P. Sternglanz.

(Aus dem Kolloidchem. Labor. Prof. Dr. J. TRAUBE, Techn. Hochschule Berlin.)

(Eingegangen am 3. 5. 34.)

Die Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen der gesättigten Alkohole und Fettsäuren wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt, und die Messresultate zur Ermittlung der Quotienten der TRAUBEschen Regel verwendet. Die Anwendbarkeitsgrenzen der Steighöhenmethode wurden besprochen und die nach verschiedenen Methoden ermittelten Oberflächenaktivitäten und TRAUBEschen Quotienten miteinander verglichen. Oberflächenaktivitätsmessungen von isomeren Stoffen und von homologen Stoffen mit verzweigten Ketten wurden ausgeführt und die Geltung der Regel auf diesem Gebiet untersucht.

Die von J. TRAUBE 1891 gefundene Regel, nach welcher „in homologen Reihen kapillaraktiver Stoffe die konstanten Endwerte der Molekularkohäsion $\frac{\varepsilon}{c}$ [1]) sich für hinreichend verdünnte Lösungen wie $1:3:3^2:3^3\ldots$ verhalten", hat oft den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet. In vorliegender Arbeit soll geprüft werden, bis zu welchen Gliedern der homologen Reihen und bis zu welchen Konzentrationen die Regel noch unverändert gilt. Desgleichen soll untersucht werden, ob sich auch bei anderen verwandten Stoffgruppen (z. B. isomere Stoffe) der TRAUBEschen Regel ähnliche Gesetzmässigkeiten finden lassen. Im Zusammenhang mit diesen Fragen war festzustellen, inwieweit die nach verschiedenen Oberflächenspannungs-Messmethoden gewonnenen Resultate miteinander übereinstimmen.

Messungen der Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen der gesättigten Alkohole ($C_nH_{2n+2}O$) und Fettsäuren ($C_nH_{2n}O_2$) nach der Steighöhenmethode und Bestimmungen der Quotienten der TRAUBEschen Regel.

Die Steighöhen wurden mit Hilfe des von TRAUBE[2]) beschriebenen einfachen Kapillarimeters bei einer Zimmertemperatur von annähernd 20° C gemessen. Die geringe Temperaturkorrektion wurde jeweils berücksichtigt. Die zwei Spitzen der Metallskala, an der die Kapillarröhre befestigt war, wurden mit Hilfe einer Mikro-

[1]) ε ist die Differenz zwischen der Oberflächenspannung des Wassers und derjenigen der Lösung von der Konzentration c. [2]) TRAUBE, J. prakt. Chem., Neue Folge, **31** (1885).

meterschraubenvorrichtung auf die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit eingestellt. Es wurde dann in üblicher Weise durch mehrmaliges Aufsaugen der Flüssigkeit für die Einstellung des Meniscus gesorgt. Die Reinigung der Röhre erfolgte nach jedem Versuch mittels Alkohol und Wasser, zuweilen auch mit Salpetersäure. Die Substanzen, welche gelöst wurden, wurden als rein von den Firmen Schering-Kahlbaum, Berlin-Adlershof und Fraenkel und Landau, Berlin-Oberschöneweide bezogen und durch nochmalige fraktionierte Destillation weiter gereinigt, was insbesondere bei den höheren Gliedern der homologen Reihen erforderlich war.

Es wurde davon abgesehen, die spez. Gewichte der Lösungen zu bestimmen, da in erster Linie in Ergänzung der TRAUBEschen Arbeiten nur die höheren Glieder der Reihen interessierten. Hier handelt es sich um sehr verdünnte Lösungen, deren spez. Gewichte von dem des Wassers kaum verschieden sind und es ist für die Fragen, welche hier entschieden werden sollten, recht gleichgültig, ob wir die Produkte aus Steighöhe und spez. Gewicht oder die Steighöhe allein zugrunde legen. Die Abweichungen sind bei den höheren Gliedern so minimal, daß dadurch die erste Dezimale des TRAUBEschen Quotienten nicht verändert wird.

In Ergänzung der eigenen Messungen wurden bei den Fettsäuren noch eine Anzahl bereits in der Literatur veröffentlichter Messungen von TRAUBE[1]), DRUCKER[2]) und B. v. SZYSZKOWSKI[3]) mitverwertet. Sämtliche Messungen wurden dreimal wiederholt und der Mittelwert in den Tabellen angegeben. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwert betrugen niemals mehr als 0·5, meist nur 0·2 mm. Der Durchmesser der Kapillarröhre wurde gleich 0·1525 mm gefunden.

Für Wasser wurde bei $t = 20°$ C 72·6 Dyn/cm gemessen.

In den Tabellen 1 und 2 finden sich die für die verschiedenen Konzentrationen (c) gemessenen Oberflächenspannungswerte (γ). Die so experimentell festgestellten Werte wurden nun in Kurven dargestellt, indem als Abszisse die c in Millimol/Liter und als Ordinate die γ in Dyn/cm angegeben wurden. Aus diesen Kurven ist für jede Lösung die einer bestimmten Oberflächenspannung entsprechende Konzentration ohne weiteres abzulesen.

In sämtlichen Tabellen sind die normalen Alkohole und Säuren nur mit der Anzahl C-Atome angegeben. $C_{5\,\text{iso}}$ ist ein Gemisch von γ- und β-Methylpropyl-carbinol. $C_{8\,\text{sec}}$ ist Methyl-n-hexyl-carbinol.

Zur Bestimmung des TRAUBEschen Quotienten (Q), d. h. des Oberflächenaktivitätsverhältnisses benachbarter homologer Stoffe, können mehrere Verfahren eingeschlagen werden. Entweder man vergleicht die γ-Werte von Lösungen gleicher Konzentration, oder man vergleicht die c-Werte isokapillarer Lösungen. Auch die Konstanten der SZYSZKOWSKIschen Gleichung können dazu verwandt werden. Im vorliegenden Fall wurde so verfahren, dass aus den $c-\gamma$-Kurven von

---

[1]) TRAUBE, Liebigs Ann. Chem. **265** (1891) 27. [2]) DRUCKER, Z. physik. Chem. **52** (1905) 641. [3]) v. SZYSZKOWSKI, Z. physik. Chem. **64** (1908) 385.

zwei benachbarten Gliedern der homologen Reihe für isokapillare Lösungen die zugehörigen c abgelesen wurden. In den Tabellen 3 und 4 sind in der ersten Spalte die Oberflächenspannungen angegeben, bei welchen die aus den Kurven abgelesenen c isokapillarer Lösungen miteinander verglichen wurden. In den nächsten Spalten befinden sich diese c-Werte. Ihr Verhältnis Q ist in den Zwischenspalten angegeben.

Tabelle 3 und 4 zeigen, dass für ein bestimmtes Homologenpaar Q (für isokapillare Lösungen) um so grösser ist, bei je niedrigerem γ der Q-Wert ermittelt wurde. Das Minimum von Q muss demnach beim höchsten γ (in vorliegenden Tabellen bei 65 Dyn/cm) liegen. Für die verschiedenen Homologenpaare liegt dieser Minimalwert über 2·9. Erst für das Verhältnis $C_6 : C_7$ trifft dies nicht mehr zu (siehe weiter unten).

Die Q-Werte, die für ein bestimmtes Homologenpaar der Säurereihe erhalten werden, sind etwas grösser als diejenigen, die sich für das entsprechende Homologenpaar der Alkoholreihe (mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome) berechnen lassen. Für das Verhältnis $C_3 : C_4$ trifft dieses scheinbar nicht zu, da Isopropyl- zu Isobutylalkohol grössere Quotienten als Propion- zu Buttersäure aufweisen. Dies ist jedoch, wie später gezeigt wird, darauf zurückzuführen, dass es sich bei den erwähnten Alkoholen nicht um einander bezüglich der Konstitution entsprechende Homologe handelt, denn Isopropylalkohol ist sekundär, Isobutylalkohol dagegen primär.

Die Quotienten, welche sich bei einer bestimmten Oberflächenspannung für verschiedene Alkohol-Homologenpaare ergeben, liegen für die niedrigen Glieder durchschnittlich über 3 (das Minimum ist 2·9), sie verkleinern sich aber erheblich, angefangen von $C_6 : C_7$. Dieselbe Erscheinung ist bei den Säuren erst beim Vergleich

Tabelle 1. Steighöhenmessungen wässeriger Lösungen von Alkoholen. $t = 20°$ C.

C_4	c	0	500	1000								
	γ	72·6	35·1	25·5								
$C_{5\,iso}$	c	0	5	10	20	30	50	100	150	200	250	332
	γ	72·6	69·1	65·5	58·6	55·9	50·5	41·9	37·0	32·8	29·8	26·4
C_6	c	0	2·0	2·8	3·2	3·6	4·0	6·0	8·0	10·0	12·0	16·0
	γ	72·6	68·7	67·3	66·5	65·5	64·7	60·8	57·2	54·2	52·0	48·0
	c	20·0	30·0	40·0	57·0							
	γ	44·5	39·1	35·0	28·8							
C_7	c	0	0·5	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0	6·0	8·0		
	γ	72·6	70·7	68·8	64·0	58·7	53·3	49·2	46·0	40·8		
$C_{8\,sec}$	c	0	23·8	28·6	33·3	35·7	40·0	50·0	51·0	80·0		
	γ	72·6	53·9	51·3	48·6	47·1	45·6	41·9	41·2	32·1		

Tabelle 2. Steighöhenmessungen wässeriger Lösungen von Fettsäuren. $t = 20°$ C.

C_6	c	0	3·7	5·0	10·0	20·0	25·0	30·0	
	γ	72·6	66·6	64·0	57·2	48·6	45·6	43·3	
C_7	c	0	1·33	2·66	4·00	6·00	8·00		
	γ	72·6	66·6	60·6	55·4	49·8	45·2		
C_8	c	0	0·6	1·0	1·5	2·0	3·0	3·5	4·2
	γ	72·6	69·6	64·4	58·7	54·3	45·9	40·8	37·8

Tabelle 3. Oberflächenaktivitäten von Alkoholen (aus Steighöhenmessungen ber.). $t = 20°$ C.

γ	C_2 c	Q	C_3 c	C_3 iso c	Q [1]	C_4 iso c	C_5 c	Q	C_6 c	Q	C_7 c
65	360	3·2	113	113	3·3	34	11·5	2·9	3·9	2·2	1·75
60	710	3·2	222	240	4·0	60	18·5	2·9	6·4	2·3	2·75
55	1200	3·3	360	410	3·8	108	27·0	2·9	9·4	2·5	3·70
50	1900	3·4	560	700	4·0	172	41·0	3·0	14·0	2·9	4·80
45	3100	3·7	840	1000	4·4	228	62·5	3·2	19·4	3·1	6·27
40	4600	4·0	1140						28·0	3·3	8·50
35	6100	3·9	1580						39·6	3·3	12·10
27	13260	2·8	4790								

Tabelle 4. Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (aus Steighöhenmessungen ber.). $t = 20°$ C.

γ	C_1 c	Q (Dr.)	C_2 c	Q (Dr.)	C_3 c	Q (Dr.)	C_4 c
65	1780	4·0	440	3·4	131	3·1	43
60	3370	3·6	930	3·3	286	3·5	82
55	6000	4·0	1500	3·4	440	3·3	134
50	11860	4·3	2730	3·7	740	3·4	220
45	16960	3·5	4900	4·0	1220	3·6	340
40					2120	4·1	520
35					3770	4·7	800
30					10100	5·8	1740

γ	C_4 c	Q (Sz.)	C_5 c	Q (Sz.)	C_6 c	C_6 c	Q	C_7 c	Q	C_8 c
65	46	3·1	15	2·9	5·2	4·4	2·6	1·70	1·8	0·95
60	83	3·2	26	3·0	8·6	7·6	2·9	2·75	2·0	1·37
55	147	3·4	43	3·2	13·3	12·2	3·0	4·10	2·2	1·88
50	234	3·4	68	3·5	19·6	18·0	3·1	5·85	2·4	2·44
45	370	3·6	102	3·5	29·9	26·0	3·3	8·00	2·7	3·00
40	564	3·6	155	3·7	42·0					
35	870	3·8	232	3·9	60·0					

Die mit Dr. versehenen Q sind aus Druckerschen Messungen, die mit Sz. versehenen Q aus den Messungen von B. v. Szyszkowski berechnet, allen anderen Q liegen Messungen von Sternglanz zugrunde.

[1]) Aus Traubeschen Messungen berechnet.

von C_7 mit C_8 deutlich ausgeprägt. Es hängt dies offenbar mit der Verwendung der Steighöhenmethode zusammen, da sich bei der Octylsäure Schwierigkeiten bei der Messung ergeben. Dasselbe gilt für die Alkohole, wo diese Schwierigkeiten bereits bei C_7 auftreten.

Anwendbarkeitsgrenzen der Steighöhenmethode.

Traube, Drucker und v. Szyszkowski haben sich bei ihren Messungen der Steighöhenmethode bedient, weil diese gleichsam als klassisch angesehen und gegenüber anderen Methoden wie z. B. dei Tropfmethode besonders geschätzt wurde. Aus dem Umstande, dass bei wässerigen Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren oberhalb der Nonylverbindungen keine oder ganz minimale Änderung des γ gegenüber dem Wasser eintrat, schloss Traube, dass derartige Alkohole, Fettsäuren usw. auch Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol oder Verbindungen wie Schwefelkohlenstoff teils gar nicht in Wasser löslich waren, teils nur in Form von Submikronen.

Dieser Schluss ist nicht berechtigt, da nach der stalagmometrischen, stagonometrischen oder der Blasendruckmethode ganz andere Ergebnisse erzielt werden.

Die nach der Steighöhenmethode erhaltenen γ-Werte liegen für Octyl- und Nonylalkohol im Mittel etwa 15 Dyn/cm höher als die entsprechenden stagonometrischen Werte, während für Methyl- bis Hexylalkohol und für Ameisen- bis Heptylsäure die Steighöhenmessungen mit den Stalagmometermessungen gut übereinstimmen. Hierbei wurde die Steighöhenmethode wie üblich ausgeführt, indem die zu messende Flüssigkeit dreimal bis an das Ende der Kapillarröhre (hier etwa 200 mm über den Wasserspiegel) aufgesogen wurde.

Erfolgte dagegen das Aufsaugen bis zu verschiedenen Höhen oberhalb des Meniscus, so lagen die Steighöhenwerte bei einer um so geringeren Höhe, je geringer die Höhe des jeweiligen Aufsaugens gewählt und je öfter das Aufsaugen wiederholt wurde. Zum Schluss erzielte man einen niedrigsten Grenzwert, der weder durch wiederholtes Aufsaugen, noch durch Verlängerung der Wartezeit verändert wurde. Die nach diesem modifizierten Verfahren erhaltenen Endwerte stimmten für Heptyl-, Octyl- und Nonylalkohol mit den nach anderen Methoden gemessenen Werten überein. Angefangen vom Decylalkohol versagt aber auch dieses modifizierte Verfahren.

Man kann daher über die Steighöhenmethode sagen, dass sie bis zum Hexanol noch gut anwendbar, für Heptyl-, Octyl- und Nonyl-

alkohol nur mit Vorsicht zu gebrauchen ist und vom Decylalkohol aufwärts unbedingt verworfen werden muss. Berücksichtigt man aber, dass sich für die hohen Glieder nur ein modifiziertes Verfahren als überhaupt brauchbar erwiesen hat, so muss erkannt werden, dass auch schon für Heptylalkohol die Steighöhenmethode praktisch nicht mehr in Frage kommt.

Dasselbe gilt naturgemäss auch für die höheren Glieder der Fettsäuren.

Messungen nach den Tropfmethoden.

Im folgenden sind die experimentellen Ergebnisse für die Lösungen der Alkohole und Säuren zusammengestellt, wie sie mit Hilfe der von TRAUBE[1]) angegebenen stagonometrischen Methode erzielt wurden. Die Abtropfgeschwindigkeit wurde so reguliert, dass der Wassertropfen sich in 25 Sekunden bildete. Da es sich um eine dynamische Methode handelt, spielt an und für sich auch die Geschwindigkeit des Abtropfens eine Rolle. Durch besondere Versuche, in denen die Tropfbildungsgeschwindigkeit von 10 bis 200 Sekunden variiert wurde, konnte indessen festgestellt werden, dass die gewählte Zeit für die Bildung eines Tropfens gross genug war, um keine wesentliche Veränderung in der Tropfengrösse mehr zu verursachen.

War das Kapillarimeter nach der modifizierten Methode bei *n*-Octylalkohol noch anwendbar, so versagte seine Anwendung beim Decylalkohol völlig, da die grossen unregelmässigen Schwankungen der Steighöhe darauf schliessen liessen, dass selbst, wenn die Decylalkohollösung durchsichtig war, die Benetzung der Wände sich höchst mangelhaft gestaltete. Bei Anwendung der stagonometrischen Methode waren die Ergebnisse wesentlich günstiger. Nach dieser Methode konnte noch Decyl-, Undecyl- und selbst Cetylalkohollösung untersucht werden. Die immerhin vorhandenen Schwankungen der einzelnen Messwerte betrugen für Decylalkohol nicht mehr als 2 Dyn/cm. Grösser waren sie bei den Lösungen des Undecylalkohols: eine Lösung von der Konzentration $7 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter zeigte z. B. in verschiedenen Einzelmessungen 79·4 bzw. 76·2 bzw. 84·5 Skalenteile pro Tropfen. Gesättigte Undecylalkohollösung zeigte 43·0 Skalenteile pro Tropfen, was immerhin noch für starke Oberflächenaktivität des Undecylalkohols spricht. Gesättigte Cetylalkohollösung ergab in drei Einzelmessungen 85·8 bzw. 86·5 bzw. 87·0 Skalenteile, während ein Tropfen Wasser, konstant, eine Grösse entsprechend 93·5 Skalenteilen zeigte.

[1]) TRAUBE, Biochem. Z. **120**; **130**.

In den Tabellen 5 und 6 sind die nach den Tropfmethoden erhaltenen Oberflächenspannungswerte für Säuren und Alkohole aufgeführt.

Tabelle 5. Stagonometrische Messungen wässeriger Lösungen von Alkoholen. $t = 20°$ C.

$C_{5\,iso}$	c	0	5	20	50	100	200	250				
	γ	72·6	68·8	59·5	51·4	43·4	35·1	32·1				
C_6	c	0	2	4	6	8	10	14	20	30	40	
	γ	72·6	68·2	63·4	59·5	55·9	53·3	49·7	45·8	41·6	37·1	
C_7	c	0	0·8	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0	6·0	7·0	8·0	
	γ	72·6	67·0	65·0	57·2	52·8	49·1	46·2	44·1	41·8	40·4	
C_8	c	0	0·1	0·5	1·0	1·5	2·0					
	γ	72·6	70·6	59·5	50·1	44·3	40·1					
C_9	c	0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0
	γ	72·6	69·5	62·5	56·5	50·7	46·8	43·9	41·4	38·7	37·9	36·7
C_{10}	c	0	0·05	0·06	0·08	0·09	0·10	0·20	0·30	0·40	0·50	
	γ	72·6	70·7	69·9	67·1	63·3	61·2	47·9	40·4	37·3	34·2	

Tabelle 6. Stalagmometermessungen wässeriger Lösungen von Fettsäuren. $t = 20°$ C.

C_6	c	0	2·7	6·0	10·0	15·0	21·4	25·0	30·0
	γ	72·6	66·8	61·3	55·7	51·4	47·5	46·3	43·8
C_7	c	0	0·73	1·60	2·67	4·00	5·70	6·67	8·00
	γ	72·6	68·8	62·8	57·4	52·8	48·8	46·6	45·0
C_8	c	0	0·38	0·83	1·39	2·08	2·97	3·47	4·17
	γ	72·6	65·7	56·7	50·1	44·9	40·1	37·9	35·8
C_9	c	0	0·163	0·272	0·409	0·585	0·681	0·817	
	γ	72·6	66·7	61·7	55·8	49·6	47·5	43·0	

Tabelle 7 und 8 enthalten die entsprechenden Quotienten. Für ein **bestimmtes Homologenpaar** ist Q für isokapillare Lösungen um so grösser, bei je niedrigerem γ die Q-Werte ermittelt werden.

Tabelle 7. Oberflächenaktivitäten von Alkoholen (aus stagonometrischen Messungen ber.). $t = 20°$ C.

γ	$C_{5\,iso}$ c	Q	C_6 c	Q	C_7 c	Q	C_8 c	Q	C_9 c	Q	C_{10} c	Q	C_{11} c
65	11	3·3	3·3	3·3	1·00	3·3	0·30	1·9	0·162	1·7	0·095	1·3	0·067
60	19	3·4	5·8	3·6	1·60	3·2	0·50	2·1	0·240	2·3	0·105	1·2	0·087
55	36	4·1	8·8	3·6	2·45	3·4	0·72	2·2	0·325	2·4	0·135		
50	58	4·3	13·5	3·6	3·75	3·7	1·00	2·4	0·420	2·3	0·180		
45	88	4·1	21·4	3·9	5·45	3·8	1·42	2·5	0·565	2·3	0·245		
40	133	4·1	32·8	4·0	8·25	4·1	2·00	2·6	0·757	2·3	0·330		
35	202	4·4	45·8	3·8	12·10				0·975	2·1	0·470		
31·4	262	4·7	55·7										

Tabelle 8. Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (aus stalagmometrischen Messungen ber.). $t = 20°$ C.

γ	C_6 c	Q	C_7 c	Q	C_8 c	Q	C_9 c	Q	C_{10} c
65	3·6	2·8	1·31	3·3	0·405	2·1	0·200	2·9	0·070
60	7·0	3·2	2·16	3·3	0·650	2·1	0·310	2·8	0·110
55	10·8	3·3	3·30	3·5	0·950	2·2	0·428	3·0	0·146
50	17·0	3·3	5·10	3·7	1·390	2·4	0·572	3·1	0·182
45	26·7	3·4	7·85	3·8	2·060	2·7	0·752	3·1	0·240

Die Q-Werte bei einem bestimmten γ sind für die verschiedenen Homologenpaare verschieden. Für die niedrigeren Glieder ist $Q > 3$ (minim. 3·1), angefangen von $C_8 : C_9$ wird Q sowohl bei den Säuren als auch bei den Alkoholen wesentlich kleiner. Nur für Nonyl- zu Caprinsäure ist es wieder grösser als 3.

Vergleich der nach verschiedenen Methoden ermittelten Oberflächenaktivitäten und TRAUBEschen Quotienten.

In den Tabellen 9 und 10 sind die nach der Steighöhen-(Steig.)-, Tropfengewichts-(Tropf.)-, Stalagmometer-(Stag.)-, Blasendruck-(Blas.)- und Abreiss (Abr.)-Methode ausgeführten Messungen von FORCH[1]) (F), FRUMKIN[2]) (FR), HIRA LAL ROY[3]) (HLR) und Sternglanz (St) zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass die Blas.-Methode Werte ergibt, welche mit denen aus Stal.-Messungen gewonnenen gut übereinstimmen. Die Tropf.-Werte dagegen weichen schon von C_6 an von den Stal.-Werten ab. Zwischen den Werten der Abr.-Methode und denen der Stag.-Methode ergeben sich zum Teil sehr grosse Unterschiede.

Die Abweichungen zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werten vergrössern sich mit steigender Anzahl C-Atome.

Tabelle 9. Abweichungen von n-Heptyl(Oenanth-)säuremessungen nach verschiedenen Methoden. $t = 20°$ C.

γ	Steig. (ST.) c	Stalag. (ST.) c	Tropf. (F.) c
65	1·70	1·31	0·95
60	2·75	2·16	1·60
55	4·10	3·30	2·60
50	5·85	5·10	3·80
45	8·00	7·85	5·90

[1]) FORCH, Ann. Physik 68 (1899) 801. [2]) FRUMKIN, Z. physik. Chem. 1925. [3]) HIRA LAL ROY, Diss. T. H. Berlin 1925.

Tabelle 10. Abweichungen von *n*-Octylsäure-(Caprylsäure), Nonylsäure-, *n*-Decylsäure-(Caprinsäure)messungen nach verschiedenen Methoden. $t = 20\,°C$.

	C_8				C_9			C_{10}	
	Stal. (St.)	Blas. (HLR)	Tropf. (F.)	Abr. (Fr.)	Tropf. (F.)	Blas. (HLR)	Stal. (St.)	Stag. (St.)	Abr. (Fr.)
γ	c	c	c	c	c	c	c	c	c
70	0·15	0·14	—	0·13	0·105	0·086	0·076	0·013	0·032
65	0·40	0·40	0·32	0·25	0·207	0·146	0·200	0·022	0·070
60	0·65	0·66	0·52	0·45	0·278	0·204	0·310	0·038	0·110
55	0·96	0·98	0·80	0·70	0·352	0·280	0·428	0·060	0·146
50	1·39	1·50	1·22	1·03	0·448	0·406	0·572	0·090	0·182
45	2·06	2·14	1·75	1·53	0·548	0·560	0·752	0·136	0·240
40					0·710	0·746			

Tabelle 11. Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren (berechnet aus Forchs[1]) Messungen nach der Tropfengewichtsmethode.

γ	C_6 c	Q	C_7 c	Q	C_8 c	Q	C_9 c
65	2·8	3·0	0·95	3·0	0·315	1·5	0·207
60	4·8	3·0	1·60	3·1	0·520	1·9	0·278
55	7·6	2·9	2·60	3·3	0·800	2·3	0·352
50	11·4	3·0	3·80	3·1	1·220	2·7	0·448
45	17·4	3·0	5·90	3·4	1·750	3·2	0·548
40					2·550	3·5	0·710

Tabelle 12. Oberflächenaktivitäten von Fettsäuren berechnet aus Hira Lal Roys[2]) Messungen nach der Blasendruckmethode.

γ	C_7 c	Q	C_8 c	Q	C_9 c
65	1·31	3·2	0·395	2·7	0·146
60	2·16	3·3	0·655	3·2	0·204
55	3·15	3·2	0·980	3·5	0·280
50	4·85	3·2	1·500	3·7	0·406
45	7·25	3·4	2·140	3·8	0·560
40	10·60	3·7	2·860	3·8	0·746

[1]) Forch, Ann. Physik 68 (1899) 801. [2]) Hira Lal Roy, Diss. T. H. Berlin 1925.

Tabelle 13. Abweichungen TRAUBEscher Quotienten, gebildet aus FRUMKINS[1]) Decylsäure-(Caprinsäure)messungen mit Nonylsäuremessungen anderer Beobachter. $t = 20°$ C.

γ	Q C_{10}(FR.)/C_9(HLR)	Q C_{10}(FR.)/C_9(F.)	Q C_{10}(FR.)/C_9(ST.)	Q C_{10}(ST.)/C_9(ST.)
70	6·6	8·0	5·8	3·5
65	6·6	9·7	9·0	2·9
60	5·3	7·3	8·0	2·8
55	4·7	5·8	7·1	3·0
50	4·5	5·0	6·4	3·1
45	4·1	4·0	5·5	3·1

Obwohl die für ein und denselben Stoff nach verschiedenen Methoden ausgeführten Einzelmessungen wesentlich voneinander verschiedene γ-Werte ergeben, zeigen die TRAUBEschen Quotienten, welche aus nach derselben Methode ausgeführten Messungen berechnet wurden, im allgemeinen gute Übereinstimmung. Dies ist dem Umstand zu verdanken, dass die relativen Abweichungen bei C_6, C_7 und C_8 die gleichen sind, so dass sie bei der Bildung der Quotienten fortfallen. Die Abweichungen in den Einzelmessungen verbieten es aber auf jeden Fall — besonders bei den höheren Homologen über C_8 — Messungen, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind, zur Bildung des Quotienten heranzuziehen, da so berechnete Quotienten nicht einmal eine ungefähre Orientierung über das Oberflächenaktivitätsverhältnis eines Homologenpaares ermöglichen (siehe Tabelle 13). Die Tropfmethoden haben sich jedenfalls sowohl für die Messungen von Oberflächenaktivitäten als auch für die Ermittlung von Q durchaus bewährt.

Die Oberflächenaktivität von isomeren Stoffen.

Die TRAUBEsche Regel hat sich nicht nur aus Messungen von γ ergeben, sie hat sich auch für die verschiedensten physikalisch-chemischen Vorgänge bestätigt, soweit diese in einfacher Beziehung zu den Oberflächenerscheinungen stehen.

Neuerdings wurde im TRAUBEschen Labor. von WEBER und CHATTERJI[2]) gefunden, dass die TRAUBEsche Regel auch bei der Benetzungsbeeinflussung von festen Chemikalien durch Wasser gilt, und zwar mit dem üblichen Quotienten.

Auch die Messungen, welche CASSEL und FORMSTECHER[3]) an Kohlenwasserstoffen wie Butan, Hexan und Heptan ausgeführt hatten, führen zu Regelmässigkeiten, welche der TRAUBEschen Regel entsprechen. Der Quotient ist hier durchschnittlich 2·5.

---

[1]) FRUMKIN, Z. physik. Chem. **1925**. [2]) WEBER und CHATTERJI, Kolloid-Beih. **38** (1933) 412. [3]) CASSEL und FORMSTECHER, Kolloid-Z. **61** (1932).

Während es sich bei der TRAUBEschen Regel als solcher um ein Zahlenverhältnis für homologe Stoffe handelt, hat TRAUBE bereits gezeigt, dass auch beim Vergleich anderer, in Wasser gelöster vergleichbarer Stoffe einfache Zahlenverhältnisse auftreten. So findet TRAUBE das einfache Zahlenverhältnis von annähernd 1:1 beim Vergleich von normalen und iso-Alkoholen bzw. normalen und iso-Fettsäuren bzw. Fettsäuren und mit ihnen isomeren Estern. Andererseits fand er das Verhältnis von annähernd 2:1 beim Vergleich von Allyl- und Propylverbindungen. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass bei den Aminen der Quotient bei einer Änderung um eine CH_2-Gruppe — also für homologe Stoffe — nicht durch das Verhältnis 1:3, sondern durch 1:2 gegeben war. Auch machte TRAUBE bereits darauf aufmerksam, dass oberflächenaktive Amin- und Hydroxylverbindungen Kurven ergeben, welche sich nahezu decken. Dies gilt ganz besonders für Stoffe wie Phenole und entsprechende aromatische Amine. Es schien hiernach, dass in bezug auf die Oberflächenaktivität verwandter Stoffe bestimmte Zahlenbeziehungen vorhanden sind.

Tabelle 14 enthält γ-Messungen von isomeren Amylalkoholen. In Tabelle 15 sind die Oberflächenaktivitäten dieser Alkohole angegeben.

Der normale Alkohol ist also oberflächenaktiver als die ihm isomeren Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette. Die Oberflächenaktivität der Isomeren wächst mit der Entfernung der Seitenkette von der polaren OH-Gruppe. So ist γ-Methyl-propyl-carbinol aktiver als die β-Verbindung und diese wiederum aktiver als die α-Form. Unsymmetrisch verzweigte Ketten sind oberflächenaktiver als symmetrische. (α-Methyl-propyl-carbinol ist oberflächenaktiver als Diäthylcarbinol.) Die Oberflächenaktivität wächst vom tertiären über die sekundären zu den primären Alkoholen.

Tabelle 14. **Oberflächenspannungsmessungen von wässerigen Lösungen isomerer Amylalkohole.** $t = 20°$ C.

n-Butylcarbinol	c	0	5·0	12·5	20·0	25·0	40·0		
	γ	72·6	69·6	64·2	60·6	56·1	50·4		
γ-Methyl-propyl-carbinol	c	0	13·5	25·0	50·0				
	γ	72·6	64·3	57·3	50·0				
β-Methyl-propyl-carbinol	c	0	2·5	5·0	12·5	25·0	50·0	75·0	125·0
	γ	72·6	71·1	69·6	64·7	58·1	51·6	47·1	40·8
α-Methyl-propyl-carbinol	c	0	5·0	7·5	10·0	12·5	15·0	20·0	25·0
	γ	72·6	69·4	67·7	66·1	65·1	64·2	62·1	59·9
Diäthylcarbinol	c	0	10	30	50	100	200	300	
	γ	72·6	66·6	59·0	55·0	47·5	40·5	35·2	
Äthyl-di-methyl-carbinol	c	0	2	5	10	20	50	100	200
	γ	72·6	71·4	70·2	67·9	64·5	58·2	52·0	45·3
	c	300	400	500	600	800	900	1000	
	γ	41·8	38·4	36·0	33·6	29·9	28·9	27·9	

Tabelle 15.
Oberflächenaktivitäten isomerer Amylalkohole. $t = 20°$ C.

	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Q	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$	Q	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$	Q	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-OH$	Q	$(CH_3-CH_2)_2CH-OH$	Q	$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$
γ	c		c		c		c		c		c
65	11·5	1·0	11·8	1·1	12·2	1·1	12·8	1·2	14·0	1·5	17·5
60	19·0	1·1	20·0	1·1	21·3	1·3	24·8	1·4	26·5	2·1	40·0
55	27·0	1·3	34·0	1·4	39·0	1·6	42·0	1·9	50·0	2·8	75·0
50	41·0	1·3	53·0	1·4	60·0	1·7	70·0	2·0	80·0	3·3	125·0
45	62·5			1·4	88·0	1·7	112·0	2·1	130·0	3·4	210·0
40					127·0		170·0		206·0		325·0

In Tabelle 15 beziehen sich alle Q-Werte auf das Oberflächenaktivitätsverhältnis des betreffenden isomeren Alkohols zum normalen.

Oberflächenaktivität von homologen Stoffen mit verzweigten Ketten.

Bemerkenswerte Resultate lieferten die Untersuchungen von homologen Reihen von Alkoholen mit verzweigter Kohlenstoffkette. Isobutylalkohol und γ-Methyl-butylalkohol entsprechen einander bezüglich der Konstitution insofern als bei beiden die gleichartige Verzweigung (Dimethyl-) so weit wie möglich von der OH-Gruppe entfernt ist, und nur die gerade Kette — wie stets bei Homologen — eine Differenz von CH_2 aufweist. Vergleicht man die Oberflächenaktivitäten dieser Alkohole (Tabelle 16), so findet man einen

Tabelle 16. $t = 20°$ C.

	$(CH_3)_2CH-CH_2-OH$ Isobutylalkohol	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$ γ-Methyl-butylalkohol	Q Meth.: Steig.
γ	c	c	
65	34	11·8	2·9
60	60	20·0	3·0
55	108	34·0	3·2
50	172	53·0	3·2

regelmässigen Anstieg von Q mit sinkendem γ genau ebenso wie beim Vergleich normaler unverzweigter Ketten.

Die Tatsache allein, dass es sich wie im letzten Beispiel (Tabelle 16) um einen Vergleich primärer Alkohole handelt, genügt aber nicht zum Zustandekommen dieser Regelmässigkeit. Dieses beweist die Messung isokapillarer Lösungen von Isobutylalkohol und β-Methyl-n-butylalkohol, die zwar auch beide primär sind, aber nicht der Voraussetzung gleicher Konstitution entsprechen. Wie Tabelle 17 ersehen lässt, findet hier kein Anstieg von Q mit sinkendem γ statt.

Tabelle 17. $t = 20°$ C.

```
                                CH3
                                 |
CH3  CH3                        CH2
   \ /                           |
   CH                           CH—CH3
    |                            |
   CH2                          CH2
    |                            |
   OH                           OH
```

γ	Isobutylalkohol c	β-Methyl-butylalkohol c	Q Meth.: Steig.
65	34	12·2	2·9
60	60	21·3	2·8
55	108	39·0	2·8
50	172	60·0	2·9
45	245	88·0	2·8

Werden bei Alkoholen mit verzweigter Kohlenstoffkette $2\,CH_2$-Gruppen in dieselbe Kette eingeführt (Isopropylalkohol und α-Methyl-n-propylcarbinol), so zeigt Q nach dem Radizieren ebenfalls Anstieg mit sinkendem γ.

Tabelle 18. $t = 20°$ C.

```
                                 CH3
                                  |
                                 CH2
                                  |
CH3                              CH2
 |                                |
CH—CH3                     CH3—CH
 |                                |
OH                               OH
```

γ	Isopropylalkohol c	α-Methyl-n-propylcarbinol c	Q Meth.: Steig.
67,5	66	8·0	2·9
65	113	12·8	3·0
60	240	24·8	3·1
55	410	42·0	3·1
50	680	70·0	3·1
45	1080	112·0	3·1

Werden dagegen die beiden CH_2-Gruppen auf jede der beiden Ketten symmetrisch verteilt, so sinkt Q mit fallendem γ.

Tabelle 19. $t = 20°$ C.

	CH_3 CH_3 \ / CH | OH	CH_3 CH_3 \ / CH_2 CH_2 \ / CH | OH	Q
	Isopropylalkohol	Diäthylcarbinol	Meth.: Steig.
γ	c	c	
67·5	66	7·5	3·0
65	113	14·0	2·9
60	240	26·5	3·0
55	410	50·0	2·9
50	680	80·0	2·9
45	1080	130·0	2·9
43	1250	160·0	2·8

Bei Einführung von $2\,CH_2$-Gruppen als Seitenkette in einem Alkohol mit gerader unverzweigter Kette werden TRAUBEsche Quotienten erhalten, die mit sinkender Oberflächenspannung stark fallen. Als Beispiel wurde n-Propylalkohol und Diäthylcarbinol gewählt (Tabelle 20). Hier ist zu bemerken, dass zu dem Unterschied der Kettenverzweigung noch hinzukommt, dass es sich um das Verhalten eines primären zu einem sekundären Alkohol handelt. Umgekehrt findet sich ein abnorm starker Anstieg von Q beim Verhältnis Isopropylalkohol zu Isobutylalkohol, d. h. einem sekundären zu einem primären Alkohol (Tabelle 3).

Tabelle 20. $t = 20°$ C.

	CH_3 | CH_2 | CH_2 | OH	CH_3 CH_3 \ / CH_2 CH_2 \ / CH | OH	Q
	n-Propylalkohol	Diäthylcarbinol	Meth.: Steig.
γ	c	c	
70	38	4·0	3·1
65	113	14·0	2·9
60	222	26·5	2·7
55	360	50·0	2·7
50	560	80·0	2·6
45	840	130·0	2·6
40	1140	206·0	2·3

Die Tabelle 21 enthält Q-Werte, die aus den von SCHNELL[1]) kapillarimetrisch gemessenen Aminen: Mono-, Di- und Triäthylamin, berechnet wurden. Hier gelten dieselben Regeln, die schon bei den Alkoholen mit verzweigten Kohlenstoffketten nachgewiesen wurden. Mit sinkendem γ fällt auch Q stark ab.

Tabelle 21. Oberflächenaktivitäten von Aminen (aus Steighöhenmessungen von SCHNELL[1]) berechnet.

γ	Monoäthylamin (CH_3–CH_2–NH_2) c	Q	Diäthylamin ($(CH_3CH_2)_2NH$) c	Q	Triäthylamin ($(CH_3CH_2)_3N$) c
70	380	2·2	78	2·7	11
65	820	2·2	160	2·7	22
60	1260	2·4	220	2·6	34
55	1800	2·1	400	2·6	62
50	2800	1·9	750	2·5	122
45	4650	1·9	1240	2·3	232
40	6500	1·9	1760	2·0	430
35	8400	1·8	2500	1·9	670
30	11200	1·5	5000	2·1	1150
25	14000	1·3	8120	1·4	3800

Zur theoretischen Begründung der TRAUBEschen Regel.

TRAUBE hat seine Regel nur rein empirisch zunächst für die Oberflächenaktivitäten wässeriger homologer Stoffe gefunden und auf Grund der Regel wichtige Beziehungen zwischen Oberflächenaktivitäten und anderen chemisch-physikalischen Grössen, wie auch besonders biologischen Tatsachen festgestellt[2]).

Die Theorie der TRAUBEschen Regel wurde indessen erst von IRVING LANGMUIR[3]) entwickelt. Nach LANGMUIR darf die Regel nur für kleine Konzentrationen als gültig angenommen werden, indem hier die Arbeiten, die beim Übergang eines Mols von der im Innern der Flüssigkeit herrschenden Konzentration auf die Konzentration in der Oberfläche angewendet werden, von den Konzentrationen als solchen unabhängig sind und nur durch deren Verhältnis bestimmt werden.

---

[1]) SCHNELL, Z. physik. Chem. (A) **127** (1927) 121. [2]) TRAUBE, J. prakt. Chem., Neue Folge, **31** (1885); Liebigs Ann. Chem. **265** (1891) 27; Arch. Physiol. **105** (1904); TRAUBE und KLEIN, Kolloid-Z. **29** (1921) 236; TRAUBE, Kolloid-Beih. **37** (1933) 120. [3]) LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1883.

Nun wurde festgestellt, dass die TRAUBEsche Regel bis zu recht erheblichen Konzentrationen Gültigkeit besitzt (siehe Tabelle 3 und 4). So besteht z. B. bei 27 Dyn/cm für isokapillare Lösungen von Äthyl- und Propylalkohol das Konzentrationsverhältnis 13·3 Mol/Liter: 4·8 Mol/Liter, was einem Q von 2·8 entspricht. Ebenfalls besteht für Ameisen- und Essigsäure bei 45 Dyn/cm das Verhältnis 17·0 Mol/Liter: 4·9 Mol/Liter, woraus sich der Quotient 3·3 errechnet. Nach LANGMUIR hätten wir hiernach alle diese Lösungen als verdünnt anzusehen und eine flache Lagerung der Moleküle in der Oberfläche anzunehmen.

Bereits H. FREUNDLICH[1]) weist darauf hin, dass man hiernach die CH_2-Ketten auch für höhere Konzentrationen in der Oberfläche ausgebreitet annehmen müsse, als sie bei der Ableitung der LANGMUIRschen Gleichungen vorausgesetzt sind, da die TRAUBEsche Regel auch in ziemlich hohen Konzentrationen erfüllt sei. FREUNDLICH weist auch auf die Möglichkeit anderer Ableitungen als der von LANGMUIR hin.

In einer Mitteilung von CASSEL und FORMSTECHER[2]) wird gegenüber der Auffassung von LANGMUIR bemerkt: „VOLMER hat darauf hingewiesen, dass die Gleichung von v. SZYSZKOWSKI, welche die Kapillarkurven der niederen Fettsäuren vorzüglich wiedergibt, einen für jedes Glied konstanten, aber mit zunehmender Kettenlänge abnehmenden Flächenbedarf erschliessen lässt. Daher folgert er, dass die Moleküle stabförmig nach oben ragen."

CASSEL und FORMSTECHER nehmen an, dass die in die Oberfläche eintretenden Moleküle gegen die Kohäsionskräfte aus dem Innern der Flüssigkeit herausgeholt werden müssen und folgern: „Die Absorptionsenergie als Differenz der Grenzflächenenergie der einzelnen Moleküle in Lösung einerseits und im Adsorptionsraum andererseits wächst proportional mit der Oberfläche seiner Kohlenwasserstoffkette." Dieses bereits von LANGMUIR entworfene Bild „ist von speziellen Vorstellungen über die Orientierung der Moleküle in der Grenzschicht frei" und „dass hierbei die Fettsäuren bzw. Alkoholmoleküle auch in äusserster Verdünnung senkrecht gerichtet sind, bereitet der Vorstellung für die niederen Glieder der homologen Reihen keine Schwierigkeiten." CASSEL und FORMSTECHER gelangen somit zu einer von der LANGMUIRschen Theorie abweichenden Erklärung der TRAUBEschen Regel. Sie bemerken: „Die Adsorption dieser leicht löslichen

[1]) FREUNDLICH, Kapillarchemie I. Leipzig 1930. S. 85. [2]) CASSEL und FORMSTECHER,, Kolloid-Z. 61 (1932).

Substanzen an der Wasseroberfläche beruht darauf, dass die Kohlenwasserstoffkette durch die Kohäsionskraft des Wassers aus dem Innern um so kräftiger herausgedrängt wird, je länger sie ist. „Hiernach sind die adsorbierten Moleküle auch in äusserster Verdünnung senkrecht zur Oberfläche orientiert und mit ihrer sauerstoffhaltigen Gruppe dem Wasser zugekehrt."

Zu ganz analogen Anschauungen gelangt TRAUBE[1]) auf Grund seiner Haftdrucktheorie, indem er annimmt, dass die Haftintensitäten, (d. h. die VAN DER WAALS Grössen $a_{1,2}$) zweier benachbarter Glieder, homologer Reihen oberflächenaktiver, in Wasser löslicher Stoffe im Verhältnis von etwa 1:3 stehen, so dass die Arbeiten, welche beim Herausdrängen einer gelösten Molekel aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche in Betracht kommen, in demselben Verhältnis stehen. Die Tatsache, dass der Quotient sich mit der Konzentration ändert, bietet dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Offenbar werden die Arbeitsleistungen, welche dem Transport eines Mols aus dem Innern der Flüssigkeit in die Grenzfläche entsprechen, eine Veränderung erfahren, wenn durch Erhöhung der Konzentration die gelösten Molekeln einander so nahe kommen, dass nicht nur die Grösse $a_{1,2}$, sondern auch die Grösse $a_{1,1}$ (die Eigenanziehung der Moleküle), nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Zusammenfassung.

Es wurde geprüft, ob bei den teilweise submikronischen Lösungen der höheren Alkohole und Fettsäuren der TRAUBEsche Quotient derselbe oder annähernd derselbe ist, wie bei den rein molekulardispersen Lösungen der niederen Glieder der homologen Reihen und ob die Lösungen der höheren Glieder trotz ihrer viel geringeren Löslichkeit und ihrer stark fortgeschrittenen Kolloidalität noch oberflächenaktiv sind.

Die Alkohole sind noch bis zum 16. Glied oberflächenaktiv. Die Säuren zeigen ebenfalls starke Oberflächenaktivität; bis zu C_{12} ist der TRAUBEsche Quotient meist grösser als 3.

Die zwischen den zahlreichen, durch verschiedene Autoren ausgeführten Messungen der Oberflächenspannung häufig vorhandenen erheblichen Abweichungen sind zum Teil darauf zurückzuführen, dass verschiedene Apparate und Messmethoden zur Anwendung kamen.

---

[1]) TRAUBE, Kolloid-Beih. 37 (1933) 120.

Vergleichende Messungen derselben Lösung mit verschiedenen Apparaten (Kapillarimeter, Blasendruckapparat, Stalagmometer, Stagonometer) ergaben, dass nicht jede Methode ohne weiteres zur Messung einer jeden oberflächenaktiven Lösung geeignet ist. Die Steighöhenmethode ist bei den höheren Gliedern von C_7 an nur mit grösster Vorsicht bei ganz bestimmter Ausführungsweise anzuwenden und von C_{10} an überhaupt nicht mehr anwendbar. Blasendruckapparat, Stagonometer und Stalagmometer zeigen bis zum 8. Glied gute Übereinstimmung. Beim 9., 10. und 11. Glied erhält man mit dem Blasendruckapparat kleinere Oberflächenspannungen als nach den Tropfmethoden (Stagonometer, Stalagmometer).

Die Annahme, dass der TRAUBEsche Quotient von der Konzentration unabhängig ist, erwies sich als nicht zutreffend. Q ist um so grösser je niedriger γ ist, bei welchem man die Konzentration isokapillarer Lösungen miteinander vergleicht.

Die TRAUBEsche Regel, welche für homologe Stoffe gilt, scheint nur ein Spezialfall einer allgemeinen Regel zu sein, nach welcher die Oberflächenaktivitäten verwandter oberflächenaktiver Stoffe vielfach in bestimmten Beziehungen zu einander stehen.

Ein Vergleich der Verbindungen mit gerader Kohlenstoffkette mit den entsprechenden Iso-Verbindungen ergibt, dass gerade Ketten oberflächenaktiver sind als verzweigte. Von den Isomeren mit verzweigten Ketten sind diejenigen am oberflächenaktivsten, deren Seitenkette am weitesten von der polaren Hydroxylgruppe entfernt ist. Unsymmetrisch verzweigte Isomere sind aktiver als symmetrische. Die Oberflächenaktivität wächst von den tertiären über die sekundären zu den primären Verbindungen.

Zur Bildung des TRAUBEschen Quotienten dürfen nicht die Konzentrationen isokapillarer Lösungen von beliebig homologen Stoffen miteinander verglichen werden. Es genügt also auch nicht, wenn man darauf achtet, dass nur primäre oder nur sekundäre Alkohole (von denen beim Amylalkohol bereits drei — jeder mit verschiedener Oberflächenaktivität — vorhanden sind) miteinander verglichen werden. Oberflächenaktivitätsmessungen homologer Stoffe mit an verschiedenen Stellen des Moleküls verzweigten C-Ketten ergaben, dass zur Bildung des TRAUBEschen Quotienten nur die Oberflächenaktivität solcher Verbindungen benutzt werden darf, die auch bezüglich der Konstitution einander vollkommen entsprechen, d. h. an derselben Stelle des Moleküls verzweigt sind.

Die TRAUBEsche Regel gilt auch für sehr konzentrierte Lösungen. Die Regel muss gelten, wenn man von der Haftdrucktheorie ausgehend annimmt, dass die Arbeitsgrössen, welche der Beförderung einer gelösten Molekel vom Innern der Flüssigkeit in die Oberfläche entsprechen, bei zwei benachbarten Gliedern einer homologen Reihe oberflächenaktiver gelöster Stoffe im konstanten Verhältnis (1:3) zueinander stehen. Dieses Zahlenverhältnis muss aber in konzentrierten Lösungen eine Änderung erfahren, da die obige Arbeitsgrösse modifiziert wird, sobald neben der Grösse $a_{1,2}$ (Haftintensität vom Gelösten am Lösungsmittel) auch die Grösse $a_{1,1}$ (Kohäsionswirkung der gelösten Moleküle) berücksichtigt werden muss.

Es sei uns gestattet, Herrn Professor Dr. J. TRAUBE, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für seinen stets zur Verfügung gestellten Rat und für die Unterstützung, welche er der Arbeit angedeihen liess, unsern besten Dank auszusprechen.

Eine elektrochemische Untersuchung von festen Thallium—Wismut-Legierungen.

Von

Arne Ölander.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 34.)

Das Elektrodenpotential von festen Thallium—Wismut-Legierungen wurde bei höherer Temperatur gemessen. Schlüsse über das Zustandsdiagramm werden gezogen und Abnahme der freien Energie, Entropieerhöhung samt Wärmetönung der Legierungsbildung berechnet.

Die Legierungen von Thallium und Wismut wurden von CHIKASHIGE[1]) sowie KURNAKOW, SCHEMSCHUSCHNY und TARARIN[2]) untersucht. Sie fanden, dass Wismut kein Thallium auflösen kann, während Wismut wohl in Thallium löslich ist. Bei etwa 6% Wismut finden sie ein schmales Zweiphasengebiet, wonach eine neue Phase sich bis 33% Wismut erstreckt. Bei etwa 90° wandelt sich diese Phase nach CHIKASHIGE um. Noch eine Phase ist zwischen 55 und 64% Wismut vorhanden.

Von diesen Legierungen wurden Elektroden hergestellt und deren Potentiale gegen reines Thallium gemessen.

Die thalliumreicheren Legierungen sind schmiedbar. Sie konnten — zwischen Papier gelegt — mit dem Hammer ausgeschmiedet und sodann mit der Schere zerschnitten werden. Die Legierungen mit mehr als 40% Wismut waren aber nicht so dehnbar, dass dies möglich war, und davon wurden Elektroden in der Weise hergestellt, dass die Legierung unter Paraffinöl geschmolzen und in Quarzröhren aufgesaugt wurde, wonach der Quarz zerschlagen wurde. Vier — in der einen oder anderen Weise hergestellte — Elektroden nebst einer Thalliumelektrode wurden wie früher in einer Zelle angebracht[3]), die mit Stickstoff gefüllt war.

---

[1]) CHIKASHIGE, Z. anorg. allg. Chem. **51** (1906) 330. [2]) KURNAKOW, SCHEMSCHUSCHNY und TARARIN, Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913) 200. [3]) ÖLANDER, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 274.

In einigen Versuchen, die zwischen 245° und 295° ausgeführt wurden, war der verwendete Elektrolyt das bei 233° schmelzende Gemisch $Na_{0·46}K_{0·54}OCO \cdot CH_3$ mit ein wenig Thalliumacetat versetzt. Nachdem die Messungen abgeschlossen waren, wurden die Elektroden in einen Elektrolyten von reinem Thalliumacetat übergeführt und zwischen 120° und 165° gemessen. (Bei 170° fängt diese Flüssigkeit an sich zu zersetzen.)

Weitere Versuche wurden nur mit dem letzteren Elektrolyten ausgeführt. — Sonst wurde alles ganz wie in der früheren Untersuchung ausgeführt. Die Korrekturen für Thermopotentiale waren auch hier so klein, dass sie vernachlässigt werden konnten. — Die eingetauchten Elektrodenspitzen wurden in heisser konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und in salzsaurer Lösung mit Kaliumbromat titriert.

Die Elektroden wurden nicht gemessen ehe sie 15 Stunden oder mehr bei der Versuchstemperatur verweilt hatten, damit sie gut homogenisiert waren.

In jedem Versuch wurden 16 Ablesungen gemacht. Die mittlere Abweichung dieser Punkte von der Mittellinie war in den mitgeteilten Versuchen 0·1 bis 0·3 mVolt. Auch die Elektroden, die Wismut + ε-Phase (vgl. Fig. 1 sowie Tabelle) enthielten, und deren Potentiale untereinander erheblich abwichen, ergaben Werte, die bei der Temperaturveränderung gut reproduzierbar waren. Die Werte der ε-Elektroden dagegen, die ebenfalls eine erhebliche Streuung aufweisen, ergaben oft eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit gegenüber der Temperaturveränderung, so dass Hysteresisschleifen von etwa 2 mVolt Breite entstanden. Alle solche Elektroden wurden verworfen. Mehrtägiges Stehen der Zelle verbesserte nicht ihre Eigenschaften.

Potential des Elementes Tl_{fest} | $(Na, K, Tl)OCO \cdot CH_3$ | $(Tl, Bi)_{fest}$ bei 245° bis 295°.

Versuch	Atom-‰ Tl	E_{250} mV	$dE:dT$ µV/Grad	Versuch	Atom-‰ Tl	E_{250} mV	$dE:dT$ µV/Grad
	β-Phase				γ-Phase		
5a	970	1·2	−2	1a	930	5·1	−7
2a	969	1·2	−2	2a	923	4·4	−8
	$\beta+\gamma$-Phasen			1a	892	10·2	−13
				2a	888	10·9	0
1a	960	2·7	+13	5a	884	11·1	−5
5a	955	1·8	22	1a	846	17·6	−15
2a	945	2·1	17				
5a	944	1·9	22				
	Mittel	2·1	+19				

Potential des Elementes $Tl_{fest} \mid TlOCO \cdot CH_3 \mid (Tl, Bi)_{fest}$ bei 120° bis 165°.

Versuch	Atom-$^0/_{00}$ Tl	E_{150} mV	$dE:dT$ μV/Grad
	$\alpha+\gamma$-Phasen		
5b	970	0·3	+ 7
2b	969	0·3	5
1b	960	0·3	0
5b	955	0·3	7
	Mittel	0·3	+ 5
	γ-Phase		
2b	945	1·2	+ 5
5b	944	0·7	+13
1b	930	5·9	— 3
2b	923	5·5	— 3
1b	892	12·0	— 6
2b	888	13·7	— 3
5b	884	13·0	— 4
1b	846	19·8	— 6
3	814	25·3	+ 6
6	799	32·4	—10
3	751	40·6	+ 1
6	732	46·8	— 8
3	698	50·7	+ 3
6	672	59·2	+ 9

Versuch	Atom-$^0/_{00}$ Tl	E_{150} mV	$dE:dT$ μV/Grad
	$\varepsilon+\gamma$-Phasen		
3	596	67·6	+134
7	571	68·5	117
7	548	68·2	127
4	494	68·5	121
	Mittel	68·2	+125
	ε-Phase		
8	454	76·2	+104
4	446	81·5	60
9	419	99·6	66
9	386	105·6	66
4	352	100·8	57
7	307	112·4	59
	$\varepsilon+Bi$-Phasen		
8	254	117·2	+119
7	215	115·0	136
9	205	115·3	164
8	156	118·9	140
	Mittel	116·6	+140

Die Thalliumaktivität bei 150° in den $\alpha+\gamma$-Elektroden berechnet sich zu 0·992, und weil der Aktivitätskoeffizient in der α-Thalliumphase sich wohl kaum viel von der Einheit unterscheidet, kann man sagen, dass diese Phase sich nach dem Thalliumgehalt 0·992 erstreckt. — Die Aktivität in der $\beta+\gamma$-Phase dagegen berechnet sich zu 0·955 bei 250°.

Das aus diesen Messungen hergeleitete Zustandsdiagramm ist in Fig. 1 dargestellt. Das Zweiphasengebiet $\beta+\gamma$ reicht bei 250° nur von 96 bis 94% Thallium, während das Gebiet $\alpha+\gamma$ sich bei 150° von 99 bis 95% erstreckt. Die γ-Phase existiert bei 150° bis 63% Thallium. Sie wandelt sich bei 82° um[1]); die bei niedrigeren Temperaturen beständige δ-Phase wurde nicht gemessen. Schliesslich existiert die ε-Phase zwischen 48 und 32% Thallium (bei 150°). Dass die Löslichkeit von Thallium in der Wismutphase sehr klein ist, geht auch aus einer Röntgenuntersuchung hervor, die demnächst veröffentlicht

---

[1]) CHIKASHIGE, loc. cit. GUERTLER und SCHULZE, Z. physik. Chem. **106** (1923) 1.

wird[1]). — Die Neigungen der verschiedenen Phasengrenzen sind aus der Formel $dT : dn = -\Delta dE/dn : \Delta dE/dT$ berechnet, ausser den Grenzen des $\varepsilon + \delta$-Gebietes, die aus der erwähnten, bei Zimmertemperatur ausgeführten Röntgenuntersuchung hergeleitet sind.

Die Umwandlungswärme $\alpha-\beta$-Thallium bei 227° beträgt nach SEEKAMP[2]) 98 cal pro Grammatom. Die Umwandlungsentropie beträgt somit $98 : (227 + 273) = 0{\cdot}196$ Entropieeinheiten. Hieraus ergibt sich, dass, wenn die Thalliumelektrode im β-Zustand ist, der Temperaturkoeffizient der Zellen um 8 μVolt pro Grad kleiner ist als wenn sie im α-Zustand ist.

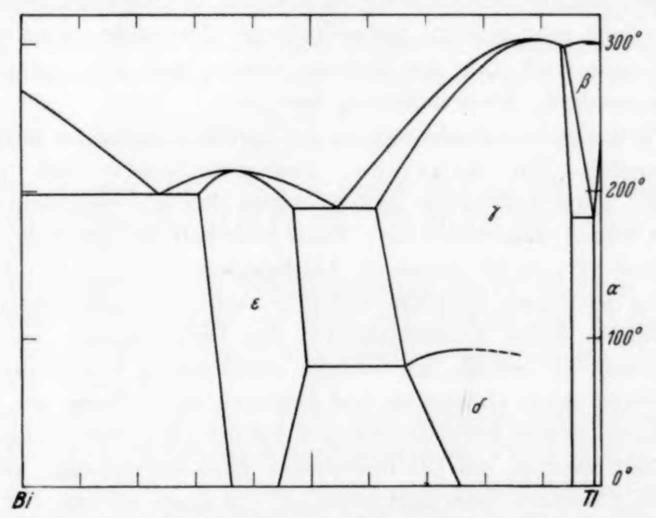


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Thallium—Wismut-Legierungen.

Da das Potential von $\gamma + \beta$ gegen β-Thallium $2{\cdot}1 + 0{\cdot}019\,(t-250)$ mVolt beträgt, wird das Potential gegen α-Thallium $2{\cdot}3 + 0{\cdot}027\,(t-250)$ mVolt betragen. Das Potential von $\gamma + \alpha$ gegen α-Thallium beträgt $0{\cdot}3 + 0{\cdot}005\,(t-150)$ mVolt. Diese zwei Potentiale bekommen denselben Wert, wenn die Legierungselektrode sich umwandelt; wir bekommen für diese Temperatur den Wert 182°.

Wir wollen jetzt untersuchen, was die Temperaturkoeffizienten über den geordneten oder ungeordneten Aufbau der Phasen aussagen.

---

[1]) ÖLANDER, Z. Kristallogr., im Druck. [2]) SEEKAMP, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931) 363.

Die gemessenen Werte der γ-Phase zeigen keine solche ausgesprochene Veränderlichkeit mit der Zusammensetzung, wie ich früher bei vielen Phasen fand und deren Erklärung ich ausführlich auseinandergesetzt habe[1]). Vielmehr wird eine ausgleichende Kurve zwischen den Messpunkten bei 95% Thallium und etwa $+7\ \mu$Volt pro Grad anfangen, bis 80% sinken und zwar nach etwa $-8\ \mu$Volt pro Grad, um dann wieder zu steigen und bei 67% den Wert $+9\ \mu$Volt pro Grad anzunehmen.

Die Werte der ε-Phase zeigen auch keine grosse Variation, wenn man von dem ersten Wert absieht. Letzterer dürfte eine zufällige Unregelmässigkeit sein; wie schon erwähnt, waren eben diese Legierungen dazu sehr geneigt, unregelmässige Potentiale zu geben.

Hieraus wird man den Schluss ziehen, dass diese zwei Phasen eine ungeordnete Atomverteilung besitzen.

Wir wollen nun diesen Schluss mit den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von KURNAKOW, SCHEMSCHUSCHNY und TARARIN (loc. cit.) sowie GUERTLER und SCHULZE (loc. cit) vergleichen. Ihre Kurven zeigen, dass weder die γ-Phase (oberhalb 82°) noch die δ-Phase (unterhalb 82°) ein Maximum der Leitfähigkeit besitzt. Die mangelnde Ordnung der Atome wird also bestätigt, und die Umwandlung bei 82° hat offenbar keine Einwirkung auf den Ordnungsgrad der Atome. Wir müssen es deshalb als weniger zweckmässig bezeichnen, wenn CHIKASHIGE sowie GUERTLER und SCHULZE die δ-Phase als „$BiTl_3$" bezeichnen. Solche Formeln sollten lieber nur für solche Verbindungen verwendet werden, die bei irgendeiner Zusammensetzung geordnete Verteilung besitzen, oder falls nicht, ein nur enges und mit der Formel zusammenfallendes Existenzgebiet besitzen[1]).

Ebensowenig scheint die Bezeichnung Bi_5Tl_3 für die ε-Phase berechtigt, wie auch KURNAKOW, SCHEMSCHUSCHNY und TARARIN schliessen. Ihre Messungen von der Leitfähigkeit geben ein erhebliches Anwachsen dieser Grösse mit der Wismutkonzentration an, was z. B. auf eine geordnete Atomanordnung Bi_2Tl deuten könnte. Doch muss die Ordnung sehr unvollständig sein, sonst würde der Temperaturkoeffizient mit der Thalliumkonzentration viel schneller ansteigen. Die Temperaturkoeffizienten sind nur gegen kleine Unordnungsgrade empfindlich; wenn nur eine sehr schlechte Ordnung herrscht, können sie schwerlich diese von vollständiger Unordnung unterscheiden. Wir

---

[1]) ÖLANDER, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 65.

wollen doch versuchen, was für ein Unordnungsgrad herauskommt, wenn wir ihn aus der Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten formelmässig berechnen.

Wir schätzen diese Veränderlichkeit bei der Zusammensetzung Bi_2Tl zu etwa 0·5 μVolt/Grad pro Prozent und setzen dies in eine früher hergeleitete Formel[1]) ein:

$$\frac{d\,\Delta \bar{S}}{dn} = -\frac{2R}{\sqrt{8k}}\left[\frac{1}{2}\log k + 1 + \sqrt{8k}\right] = 23063 \cdot 50 \cdot 10^{-6} = \text{etwa } 1,$$

wo k die „Unordnungskonstante" ist. Sie ergibt sich zu etwa 0·035.

Ausser den Elementarzellen Bi_2Tl wird es wegen der Unordnung solche von der Zusammensetzung Bi_3, $BiTl\cdot Tl$ sowie $TlBi\cdot Tl$ und einige Tl_3 vorkommen. Die letzteren wollen wir vernachlässigen. Die Konzentrationen von $BiTl\cdot Tl$ und $TlBi\cdot Tl$ nehmen wir als gleich an. Dann ist

$$\frac{[Bi_3]\cdot[BiTl\cdot Tl]}{[Bi_2Tl]^2} = k.$$

Setzen wir nun $[BiTl\cdot Tl] = a$, ergibt sich bei der Zusammensetzung Bi_2Tl, wo $[Bi_3] = [BiTl\cdot Tl] + [TlBi\cdot Tl]$ ist, $2a^2 : (1-4a)^2 = 0{\cdot}035$ oder $a = 0{\cdot}09$.

Die Konzentration der Elementarzellen Bi_2Tl ist dann $1-4a = 0{\cdot}65$. Dies bedeutet, dass nur etwa zwei Drittel aller Elementarzellen die richtige Zusammensetzung haben, in allen übrigen kommen fehlplazierte Atome vor.

Es ist denkbar, dass die γ-Phase eine vielleicht noch schlechtere Tendenz zur Ordnung bei der Zusammensetzung Tl_7Bi besitzt, ähnlich wie die Thallium—Blei-Legierungen. Die Leitfähigkeitskurven von Kurnakow, Schemschuschny und Tararin zeigen hier eine ähnliche Krümmung wie im Falle Thallium—Blei, doch ist das experimentelle Material hier sehr mager. Guertler und Schultze finden keine solche Effekte.

Eine röntgenkristallographische Messung kann hier ebensowenig wie beim System Thallium—Blei zwischen Ordnung und Unordnung entscheiden, da das Streuvermögen der beiden Atomarten für Röntgenstrahlen nahe gleich sind.

Bei den früheren Untersuchungen über Elektrodenpotentiale von Legierungen konnten die freie Energie, Entropie und Wärmetönung der Legierungsbildung nicht berechnet werden, sondern man musste sich mit den partiellen molaren Funktionen begnügen. Dies rührte

---

[1]) Ölander, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 73, Gleichung (15).

davon her, dass es nicht gelungen war, die Legierungen mit kleinen Mengen der positiveren Metalle zu messen. Man muss nämlich die Werte der partiellen molaren Funktionen bis an verschwindende Mengen der positiveren Komponente extrapolieren können, um die totale Entropie usw. der Legierungsbildung durch Integration zu erhalten.

Im vorliegenden Falle ist dies annähernd möglich. Die Löslichkeit des Thalliums in Wismut ist nämlich wie schon erwähnt, sehr klein. Die Leitfähigkeitskurven von Kurnakow, Schemschuschny und Tararin sowie eine noch nicht veröffentlichte Röntgenuntersuchung, zeigen keine Andeutung einer Löslichkeit, während die Untersuchung von Guertler und Schulze eine ganz unbedeutende, die die Verfasser zu etwa $^1/_2$% abschätzen, ergibt. Für die folgende Berechnung wollen wir diese Löslichkeit gänzlich vernachlässigen.

Die partielle molare Entropie von Thallium in den Legierungen ist ja

$$\Delta \bar{S}_{Tl} = \partial \Delta S / \partial N_{Tl} = F \cdot dE : dT,$$

wo ΔS die Mischungsentropie und N_{Tl} die Zahl anwesender Grammatome Thallium sind. Die Mischungsentropie der Menge $Bi\,Tl_N$ einer zweiphasigen Legierung von weniger als 32% Thallium, ist somit $23063 \cdot 140 \cdot 10^{-6} \cdot N$ Entropieeinheiten (cal/Grad) und speziell die Entropie der Menge $Bi\,Tl_{0\cdot47}$ einer 32%igen Legierung $23063 \cdot 140 \cdot 10^{-6} \cdot 0\cdot47 = 1\cdot518$ Entropieeinheiten. Bei weiterem Zusatz von Thallium ist der weitere Entropiezuwachs $\int \Delta \bar{S} \cdot dN$ und somit ergibt sich die Entropie des mit Thallium gesättigten ε-Kristalls $Bi\,Tl_{0\cdot92}$ zu $1\cdot518 + \int_{0\cdot47}^{0\cdot92} \Delta \bar{S}\, dN = 2\cdot141$ Entropieeinheiten. Dann folgt wieder ein Zweiphasengebiet mit konstanter $\Delta \bar{S}$ usw.

In Fig. 2 ist die Mischungsentropie für ein Grammolekül Legierung, also für die Menge $Bi_x Tl_{1-x}$, aufgetragen (gestrichelte Kurve), welche sich aus den eben berechneten Werten durch Division mit den Atomanzahlen $1+N$ ergeben.

Eine andere Methode, die Mischungsentropie zu erhalten, ergibt sich aus der Tatsache, dass eine Tangente der gestrichelten Kurve in Fig. 2 die Achse $Tl = 1$ in einem Punkte abschneidet, dessen Ordinate den zum Tangierungspunkt gehörigen Wert von $\Delta \bar{S}_{Tl}$ darstellt[1]).

---

[1]) Dies wurde z. B. in Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 116 bis 120 ausgenutzt.

In ganz derselben Weise kann man die molare freie Energie der Legierungsmischung berechnen, denn wir haben

$$\Delta F = \partial \Delta F / \partial N_{Tl} = -\boldsymbol{F} \cdot E.$$

Ihr Wert für 150° ist in Fig. 2 wiedergegeben (obere ausgezogene Kurve).

Schliesslich erhält man aus der Formel $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$ die Wärmetönung der Legierungsbildung, die auch in Fig. 2 dargestellt

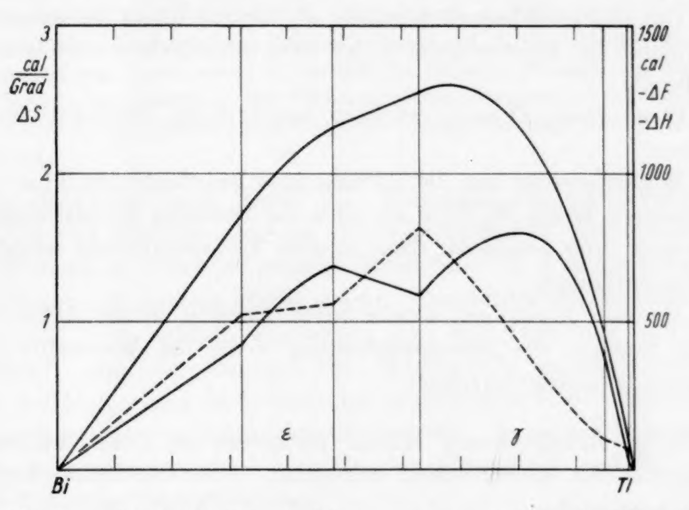


Fig. 2. Abnahme der freien Energie (obere ausgezogene Kurve), Wärmetönung (untere ausgezogene Kurve) und Entropiezuwachs (gestrichelte Kurve) der Legierungsbildung bei 150°.

ist (untere ausgezogene Kurve). Diese Grösse kann natürlich auch in der Weise hergeleitet werden, dass zunächst aus $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$ die Werte von $\Delta \bar{H}$ berechnet werden, die sodann der Integration unterworfen werden.

Die Vernachlässigung der Löslichkeit von Thallium in Wismut kann keinen grossen Fehler verursachen. Denn die Funktionswerte für mit Thallium gesättigter Wismutphase sind sicherlich bedeutend kleiner als diejenigen Werte für mit Wismut gesättigtes Thallium, da die Löslichkeit kleiner ist. Und für die übrigen Legierungen sind die Fehler dem Wismutgehalt proportional kleiner.

Zusammenfassung.

Das Potential des Elementes

$$Tl_{\text{fest}} \mid (Na, K, Tl)OCO \cdot CH_3 \mid (Tl, Bi)_{\text{fest}}$$

und dessen Temperaturkoeffizient wurde für zwölf Legierungselektroden zwischen 245° und 295° gemessen.

Das Potential des Elementes $Tl_{\text{fest}} \mid TlOCO \cdot CH_3 \mid (Tl, Bi)_{\text{fest}}$ und dessen Temperaturkoeffizient wurde für 32 Legierungselektroden zwischen 120° und 165° gemessen.

Das Zustandsdiagramm wurde auf Grund dieser Messungen revidiert, und die Existenzgebiete der zwei intermediären Phasen näher bestimmt.

Diese zwei Phasen scheinen ungeordnete Atomverteilung zu besitzen.

Möglicherweise hat die ε-Phase eine geordnete Struktur bei der Zusammensetzung Bi_2Tl, doch muss die Ordnung unvollständig sein. Es wurde rauh geschätzt, dass $^1/_3$ aller Elementarzellen fehlplazierte Atome enthalten.

Aus den Messungen wurde durch Integration die Abnahme der freien Energie, die Entropieerhöhung sowie die Wärmetönung der Legierungsbildung berechnet.

Diese Arbeit wurde durch ökonomische Unterstützung von Längmanska Kulturfonden ermöglicht, wofür ich meinen wärmsten Dank ausspreche.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schwefelsäure und ihren Chloriden.

Von

G. P. Lutschinsky.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 34.)

Batschinsky leitete eine Formel ab, die die Viscosität der Flüssigkeit mit ihrem spezifischen Volumen verknüpft. Es wird die Anwendung seiner Formel am Beispiel von Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid bestätigt. Die Viscosität von ihnen wurde in speziell für flüchtige Flüssigkeiten konstruierten Viscosimetern gemessen. Die Abhängigkeit der Viscosität von Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid von der Temperatur folgt der Formel von Batschinsky.

Es gibt eine ganze Reihe von Versuchen, die Änderung der Viscosität von Flüssigkeiten mit der Temperatur — abgesehen von ihrer Wiedergabe durch empirische Formeln — in quantitativen Zusammenhang mit anderen physikalischen Konstanten der Flüssigkeiten zu bringen. Von solchen Versuchen sind die Beziehung von Batschinsky[1]) und die Theorie von MacLeod[2]) experimentell am besten gestützt, wobei die letztere im wesentlichen eine Wiederholung der Überlegungen von Batschinsky darstellt. In seiner Formel verknüpft Batschinsky die Viscosität der Flüssigkeit und ihr spezifisches Volumen folgendermassen:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}, \tag{1}$$

wo η die Viscosität, „v" das spezifische Volumen, „c" und „ω" Konstanten der gewählten Flüssigkeit sind. Man kann die Konstante „c" als kinematische Grenzviscosität der gewählten Flüssigkeit[3]) und „ω" als Grenzvolumen derselben oder als ihr spezifisches Volumen in dem Moment, wo sie unendlich zäh wird, betrachten.

Die Formel von Batschinsky ist theoretisch von Predwoditelew[4]) begründet und an zahlreichen Flüssigkeiten, hauptsächlich organischen Substanzen, bestätigt worden[1]).

---

[1]) Batschinsky, A., Physik. Z. **13** (1912) 1157. Batschinsky, A. J., Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. Z. physik. Chem. **84** (1913) 643.
[2]) MacLeod, D. B., Trans. Faraday Soc. **19** (1923) 6; **21** (1925) 151.
[3]) D. h. kinematische Viscosität bei unendlich grossem spezifischem Volumen.
[4]) Predwoditelew, A., Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung der Flüssigkeiten. Z. Physik (B) **49** H. 3 u. 4.

Ich habe die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schwefelsäure und ihren Chloranhydriden — der Chlorsulfonsäure und dem Sulfurylchlorid — untersucht. Da die zu untersuchenden Substanzen sehr hygroskopisch und teilweise sehr flüchtig sind, so war es notwendig, ihre Viscosität isoliert von der Aussenluft in ganz trockener Atmosphäre zu ermitteln. Diese Isolation von der Aussenluft wird in den speziell für flüchtige Flüssigkeiten konstruierten Viscosimetern[1]) erreicht. Von diesen Viscosimetern wurde das nach Oswald-Luther gewählt. Die in das Viscosimeter eingeführte Luft wurde zur Trocknung durch U-Rohre geleitet, die in starker Schwefelsäure getränkten Bimstein enthielten.

Da die kinematische Viscosität bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurde, so veränderte sich offensichtlich die Apparatkonstante infolge der Längenänderung der Kapillare und der Volumenänderung der ausfliessenden Flüssigkeit. Die Abweichungen wurden durch Eichung mit Wasser und Hexan bei den verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeiten wurde mittels Pyknometer gemessen.

Die absolute dynamische Viscosität wurde nach der bekannten Formel

$$\eta = \nu \delta \tag{2}$$

berechnet, in der „ν“ die kinematische Viscosität und „δ“ die Dichte bedeuten.

Versuchsmaterial.

1. Die Schwefelsäure H_2SO_4.

Die Viscosität der Schwefelsäure wurde von vielen Forschern gemessen[2]). Zwischen den einzelnen Beobachtungen sind jedoch grosse Abweichungen vorhanden. Einige Beobachter haben in einem kleinen Temperaturintervall gemessen, bei den anderen ist die Zahl der Beobachtungen zu klein. Infolgedessen habe ich die Ermittlung der Schwefelsäureviscosität neu vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

[1]) Friedländer, J., Z. physik. Chem. **38** (1901) 388. Heydeiller, A., Wied. Ann. **55** (1895) 56. [2]) Poiseuille, Ann. Chim. Physique **7** (1843) 50; **21** (1847) 76. Graham, Philos. Trans. Roy. Soc. London **1849**, **349**. Kremann und Ehrlich, Wien. Mh. **28** (1907) 83; Wien. Ber. **116** (1907) 733. Bergius, Z. physik. Chem. **72** (1910) 357. Drucker und Kassel, Z. physik. Chem. **76** (1910) 367. Pound, J. chem. Soc. London **99** (1911) 708. Dunstan, J. chem. Soc. London **105** (1914) 104. Rhodes, Ind. Engng. Chem. **21**, 142. Chanoz und Cluset, C. R. Soc. Biol. **100**, 1205. Bingham, E. C. und Stone, S. B., J. physic. Chem. **27** (1923) 701.

Tabelle 1.

Temperatur $t°$	Viscosität in Poisen η	Temperatur $t°$	Viscosität in Poisen η
15	0·328	50	0·0882
20	0·254	55	0·0802
25	0·1985	60	0·0722
30	0·1568	65	0·0657
35	0·1335	70	0·0609
40	0·1145	75	0·0562
45	0·0988	80	0·0519

Wenn wir als Abszisse das spezifische Volumen und als Ordinate das Reziproke der Viscosität $1/\eta$ (Quellung) auftragen, so bekommen wir eine Gerade (siehe Fig. 1). Daraus folgt, dass die Abhängigkeit des Fliesszustandes von dem spezifischen Volumen durch die folgende lineare Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\frac{1}{\eta} = -b + \operatorname{tg}\alpha \cdot v. \tag{3}$$

Die Beiwerte „c“ und „ω“ in der BATSCHINSKY-schen Gleichung können nach den Formeln

$$c = C \operatorname{tg} \alpha \tag{4}$$

$$\omega = b \cdot C \operatorname{tg} \alpha \tag{5}$$

berechnet werden.

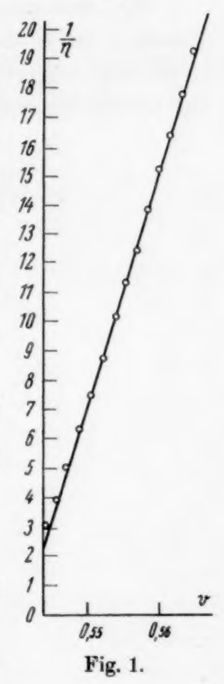


Fig. 1.

2. Chlorsulfonsäure SO_2OHCl.

Die Viscosität der Chlorsulfonsäure wurde in dem Temperaturintervall von −10 bis +60 untersucht. Die Werte sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2.

$t°$	η	$t°$	η
−10	0·0563	26	0·0239
− 5	0·0493	28	0·0230
− 2	0·0454	30	0·0223
0	0·0424	32	0·0215
+ 2	0·0401	34	0·0209
4	0·0383	36	0·0203
6	0·0364	38	0·0196
8	0·0347	40	0·0189

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$t°$	η	$t°$	η
10	0·0329	42	0·0185
12	0·0316	44	0·0179
14	0·0302	46	0·0174
16	0·0289	48	0·0169
18	0·0276	50	0·0166
20	0·0266	55	0·0158
22	0·0257	60	0·0151
24	0·0248		

Die Abhängigkeit der Quellung ($1/\eta$) von dem spezifischen Volumen ist in der Fig. 2 dargestellt. Sie lässt sich ebenfalls durch eine Gleichung ersten Grades ausdrücken, aus der sich die Beiwerte der Gleichung von BATSCHINSKY wie oben ergeben.

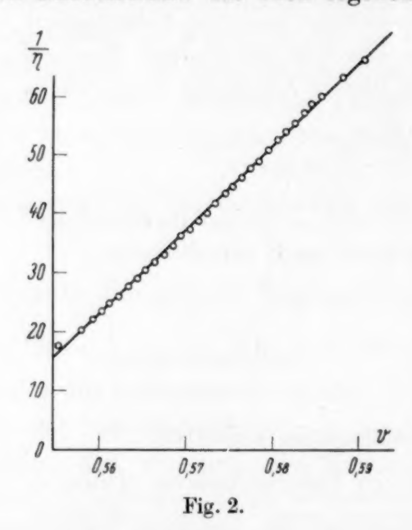


Fig. 2.

3. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2.

Die Viscosität des Sulfurylchlorids ist in dem gleichen Temperaturintervall untersucht. Tabelle 3 enthält die Beobachtungsdaten.

Tabelle 3.

$t°$	η	$t°$	η
–10	0·01139	+22	0·00842
– 8	0·01115	24	0·00829
– 6	0·01084	26	0·00816
– 4	0·01068	28	0·00803
– 2	0·01045	30	0·00790
0	0·01022	32	0·00777

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$t°$	η	$t°$	η
+ 2	0·01002	34	0·00765
4	0·00983	36	0·00753
6	0·00964	38	0·00742
8	0·00947	40	0·00732
10	0·00931	42	0·00722
12	0·00914	44	0·00711
14	0·00899	46	0·00702
16	0·00885	48	0·00693
18	0·00871	50	0·00684
20	0·00857	60	0·00636

Daraus ist zu ersehen, dass die Abhängigkeit der Quellung von dem spezifischen Volumen (Fig. 3) ebenfalls eine lineare ist.

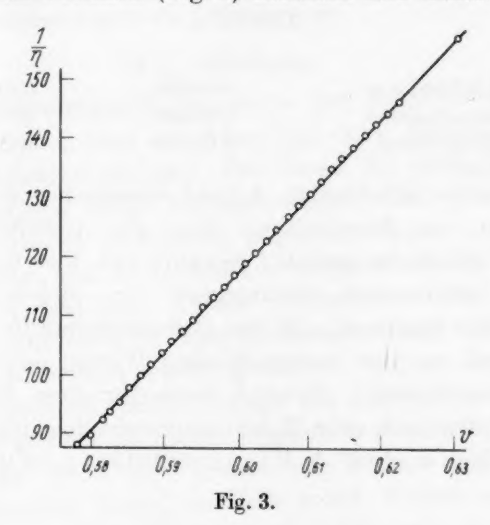


Fig. 3.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus dem Versuchsmaterial lässt sich folgender Schluss ziehen: Die Chlorsulfonsäure, die nach ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem Molekulargewicht zwischen Schwefelsäure und Sulfurylchlorid steht, nimmt auch in der Viscosität eine mittlere Lage ein: Schwefelsäure ist eine sehr zähe Flüssigkeit, Chlorsulfosäure ist weniger zäh, und Sulfurylchlorid ist schon beweglicher als Wasser. Die Viscosität der Schwefelsäure ist sehr mit der Temperatur veränderlich. In dem untersuchten Temperaturintervall (65°) verändert sich die Viscosität um das Sechsfache. Die Viscosität der Chlorsulfonsäure ändert sich in dem Temperaturintervall von 70° um den Faktor 3·6.

Das Sulfurylchlorid ändert seine Viscosität in demselben Intervall noch weniger, um das 1·8fache.

Die lineare Abhängigkeit der Fluidität ($1/\eta$) der untersuchten Substanzen von ihrem spezifischen Volumen beweist, dass die Temperaturabhängigkeit der Viscosität dieser Flüssigkeiten sich der Gleichung von Batschinsky unterordnet. Die bedeutenden Abweichungen der Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen sind wahrscheinlich mit der bei den meisten Flüssigkeiten in der Nähe des Erstarrungspunktes auftretende Anomalie zu erklären.

Die Beiwerte in der Formel von Batschinsky (1) sind für die untersuchten Substanzen in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	c	ω
Schwefelsäure	0·001236	0·5411
Chlorsulfonsäure	0·000698	0·5440
Sulfurylchlorid	0·000759	0·5114

Die bei einer erheblichen Anzahl organischer Substanzen bestätigte Regel von Batschinsky über die Additivität des Produktes $\omega \cdot M$ (Molekulargewicht) bewährt sich hier nicht; dafür ist hier folgende interessante Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu beobachten: Der Quotient ω/M der Chlorsulphonsäure ist das arithmetische Mittel aus den entsprechenden Werten der Schwefelsäure und des Sulfurylchlorids. Folglich kann für diese Substanzen die Abhängigkeit der „ω“ vom Molekulargewicht folgendermassen ausgedrückt werden: $\omega = pM - qM^2$, $p = 0{\cdot}010135$, $q = 0{\cdot}000047$.

Über Adsorption.

Von

Arnold Kemper.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 5. 34.)

Es wird nachgewiesen, dass *Ni*- und *Ag*-Drähte nach dem Erhitzen den grössten Teil ihrer Adsorptionskraft einbüssen. Es wird dieses darauf zurückgeführt, dass Spitzen und Störungsstellen der Kristalle besonders stark adsorbieren. Bei der Erhitzung flachen sich die Spitzen ab und heilen die Störungsstellen aus; infolgedessen nimmt die Adsorption ab.

§ 1. Einleitung.

Durau[1]), Terwellen[2]), Burstein und Frumkin[3]), Magnus[4]) u. a. haben gefunden, dass ein Adsorbens beim Erhitzen einen Teil seiner Adsorptionskraft einbüsst. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, diesen Vorgang näher zu untersuchen. Das Prinzip des angewandten Verfahrens bestand im folgenden: Zuerst wurde die Adsorption an Silber- und Nickeldrähten, deren Oberfläche geometrisch ausgemessen war, bestimmt. Darauf wurden die Drähte im Vakuum bzw. in N_2 auf eine nicht zu hohe Temperatur erhitzt und nach dem Abkühlen die Adsorption wieder gemessen. Indem man analog bei steigender Temperatur verfuhr, konnte der Einfluss der Temperatur innerhalb eines grossen Intervalls festgestellt werden. Einwandfreier wäre es gewesen, wenn die Versuche mit Platin- und Golddrähten durchgeführt worden wären, aber die hohen Kosten verboten dies.

Als Adsorptive wählte ich wässerige Lösungen von Anilinfarbstoffen, die bekanntlich eine ausgeprägte Sättigung zeigen. Dass bei der Sättigung der Farbstoffe dieser allein und nicht zugleich das

---

[1]) Durau, F., Z. Physik **37** (1926) 419. Durau wies nach, dass Silber, je höher und je länger es erhitzt wurde, um so weniger Luft adsorbierte. Ferner stellte Durau (Ann. Physik **87** [1928] 307) eine starke Abnahme der Adsorption von CO_2 an $NaCl$ fest, nachdem das Adsorbens bei 480° entgast war. [2]) Terwellen, J., Z. physik. Chem. **153** (1931) 52. Terwellen fand bei der Adsorption von Methylviolett an Silberdrähten, falls diese längere Zeit auf 400° erhitzt waren, eine weit geringere Adsorption als bei den gleichen Drähten vor der Erhitzung. [3]) Burstein und Frumkin, Z. physik. Chem. **141** (1929) 158, 219. [4]) Magnus, A., Z. physik. Chem. **142** (1929) 418.

Wasser adsorbiert wird, geht aus den Versuchen von DORA SCHMIDT-WALTER[1]) hervor, die bei der viel weniger stark adsorbierbaren Essigsäure in wässerigen Lösungen keine negative Adsorption fand (wohl aber bei Essigsäure in Benzol und Toluol). Hieraus folgt, dass das Wasser nur schwach adsorbiert wird. Die ausgesprochene Sättigung bei den Farbstoffen spricht ferner auch dafür, dass der stark adsorbierbare Farbstoff das etwa bei geringen Konzentrationen des Farbstoffes adsorbierte Wasser von der Oberfläche völlig verdrängt haben muss; denn, wenn dies nicht der Fall wäre, würde die adsorbierte Menge bei Steigerung der Konzentration des Farbstoffes wachsen, was aber innerhalb der Sättigung nicht der Fall ist.

Wie erwähnt, wurden die Drähte im Vakuum bzw. in N_2 erhitzt. Über 700° konnte nicht im Vakuum erhitzt werden, da das Glas zusammengedrückt wurde. Die Verwendung von Wasserstoff statt Stickstoff könnte deswegen zweckmässiger erscheinen, weil nach DURAU[2]) die Adsorption von H_2 an Silber geringer ist, als die von N_2. Trotzdem wurde N_2 benutzt, weil nach RUPP durch H_2 eine Aufrauhung der Metalle auftritt, wodurch neue Komplikationen entstehen.

§ 2. Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur zur Evakuation des Versuchsgefässes, Erhitzung der Drähte im elektrischen Ofen, Darstellung und Reinigung des Stickstoffes usw. war die übliche. Die Drähte wurden während 4 Stunden auf die gewünschte Temperatur erhitzt, darauf langsam auf 20° abgekühlt — bei dieser Temperatur wurden sämtliche Adsorptionsmessungen gemacht. Darauf liess man die Lösung direkt in das Versuchsgefäss treten, die Drähte kamen also nach dem Erhitzen nicht mit der Luft in Berührung.

Die Methode zur Bestimmung der adsorbierten Menge war im wesentlichen die photometrische von TERWELLEN. Wegen Einzelheiten verweise ich auf die dort gegebene Beschreibung und Figur.

Als Adsorbentien wurden Silber- und Nickeldrähte[3]) verwandt. Die Oberfläche der Drähte, die durch Ausmessen bestimmt war, betrug bei Silber 3209·6 cm² und bei Nickel 3193·0 cm².

---

[1]) DORA SCHMIDT-WALTER, Kolloid-Z. **14** (1914) 242. [2]) Wasserstoff und Stickstoff werden nach DURAU, loc. cit., von Silber reversibel adsorbiert; dabei bedeckt H_2 bei 760 mm Hg die Silberoberfläche zu 5·7%, während N_2 eine Fläche von 18% einnimmt im Vergleich zu einer Monoschicht. [3]) Die Drähte waren schon von TERWELLEN, loc. cit., bei seinen Adsorptionsversuchen benutzt worden.

Die mehrmals umkristallisierten Anilinfarbstoffe Methylviolett und Methylenblau, die als Adsorptive dienten, waren von TERWELLEN eingehend auf ihre Alterung hin untersucht worden. Dabei fand er, dass diese Stoffe „in reinem Zustand bei Ausschliessung von Licht und Luft sich nicht verändern". Es war daher selbstverständlich, dass bei allen meinen Versuchen die Farbstofflösungen vor Licht und Luft geschützt wurden.

Die Farbstofflösungen wurden in der Weise hergestellt, dass eine abgewogene Menge Farbstoff in einem Liter-Kolben aufgelöst wurde. Diese Lösung liess man nun mehrere Male absetzen, um sie von etwa vorhandenen unlöslichen Teilchen zu befreien. Die Konzentration der Lösung wurde dadurch bestimmt, dass ein Teil der Lösung in mehreren Wägegläschen gewogen, darauf eingedampft und über die Einzelergebnisse der Wägegläschen gemittelt wurde. Betreff der Berechnung der Anzahl der Molekülschichten vgl. TERWELLEN (loc. cit., S. 59). Die Berechnung in Prozent einer Monoschicht ist durchgeführt unter der Annahme, dass das Molekül Würfelform hat.

§ 3. Vorversuche.

Um exakte Messungen über die Änderung der Adsorption nach der Erhitzung des Adsorbens ausführen zu können, ist es notwendig, diejenige Konzentration der Farbstofflösung zu wählen, die dem mittleren Sättigungsbereich der Adsorptionsisothermen (vgl. Fig. 1 und 2) entspricht, da hier der Vergleich leicht durchgeführt werden kann.

Da die Silberdrähte bereits von TERWELLEN erhitzt waren, wurden zunächst die Adsorptionsisothermen von Methylviolett und Methylenblau an diesen erhitzten Silberdrähten aufgenommen, um zu prüfen, ob die Adsorptionsisothermen der nicht erhitzten und der erhitzten Präparate analog verlaufen. Dies war in der Tat der Fall (vgl. Fig. 1 und 2), nur sind die adsorbierten Mengen bei den erhitzten Drähten bedeutend geringer. In den Figuren bedeuten die Abszissen den Gehalt an Farbstoff $\times 10^{-3}$ in 1000 cm^3 Lösung. Die Isothermen der nicht erhitzten Drähte sind gestrichelt.

Der mittlere Sättigungswert beträgt $2{\cdot}218 \cdot 10^{-4}$ g. Die Bedeckung der erhitzten Silberdrähte mit Methylviolett bei der Sättigung errechnet sich hiernach zu 67·8 % bezogen auf eine Monoschicht.

Dem mittleren Sättigungswert von $1{\cdot}537 \cdot 10^{-4}$ g bei Methylenblau entspricht eine Bedeckung des Silbers zu 44·8 %.

Wie die Fig. 1 und 2 zeigen, ist die Abnahme der Adsorption der beiden Farbstoffe nach der Erhitzung des Silbers bei 400° prozentual verschieden. Während der Sättigungswert von Methylviolett

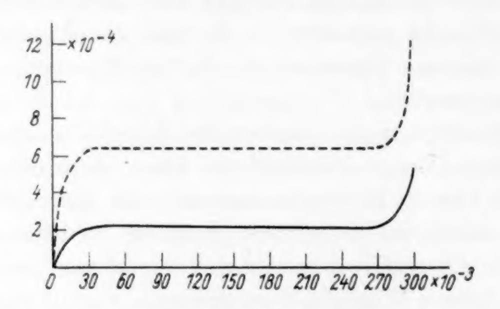


Fig. 1. Methylviolett auf Silber.

an Silber um 65·5% (von $6{\cdot}425 \cdot 10^{-4}$ g auf $2{\cdot}218 \cdot 10^{-4}$ g) abgenommen hat, ist der Sättigungswert von Methylenblau an Silber um 55·6% (von $3{\cdot}4615 \cdot 10^{-4}$ g auf $1{\cdot}537 \cdot 10^{-4}$ g) zurückgegangen.

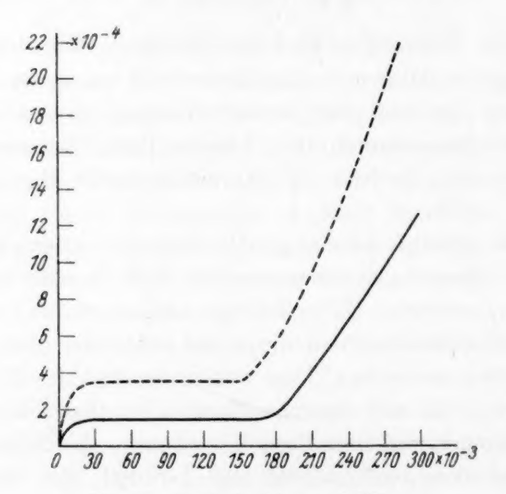


Fig. 2. Methylenblau auf Silber.

Die Adsorptionsversuche mit obigen Farbstoffen an nicht erhitztem Nickel ergaben im wesentlichen dieselben Werte, wie die von TERWELLEN aufgestellten, und zwar beträgt bei meinen Versuchen der mittlere Sättigungswert von Methylviolett an Nickel $4{\cdot}020 \cdot 10^{-4}$ g,

dem eine Bedeckung der Oberfläche des Nickels bei der Sättigung zu 131·9% entspricht, während für Methylenblau an Nickel der Sättigungswert $6{\cdot}075 \cdot 10^{-4}$ g = 185·8% sich ergibt.

§ 4. Versuche mit erhitzten Metallen.

Da der mittlere Sättigungsbereich der Adsorptionsisothermen bei beiden Metallen fast der gleichen Konzentration der Farbstofflösung entspricht, wurden für die nachfolgenden Adsorptionsversuche für beide Adsorbentien dieselben Farbstofflösungen benutzt. Die Konzentration der Methylviolettlösung betrug $1385{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ g Farbstoff in 1000 g Wasser und die der Methylenblaulösung $1273{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ g.

Ein Teil der Erhitzungsversuche wurde zuerst bei 0·1 mm und darauf bei 750 mm *Hg* in N_2 ausgeführt, um den Einfluss des Stickstoffes auf die anschliessende Adsorption zu untersuchen. Die adsorbierten Mengen waren in beiden Fällen dieselben; die Einwirkung des Stickstoffes ist somit gleich Null.

Die Ergebnisse der Erhitzungsversuche sind in folgenden Tabellen angegeben. Wie erwähnt, war das Silber bereits von Terwellen auf 400° erhitzt worden, die Nickeldrähte dagegen nicht.

A. Methylviolett auf bei 400° erhitztem Silber.

Tabelle 1.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	0·1	2·227	68·1
	750	2·198	67·2
200	0·1	2·216	67·7
	750	2·188	66·9
300	0·1	2·074	63·4
	750	2·120	64·8
400	0·1	2·028	62·0
	750	2·051	62·7
500	0·1	1·722	52·6
	750	1·776	54·3
600	750	1·404	42·9
700	750	1·310	40·1
800	750	1·154	35·3
880	750	1·012	30·9

Vor der Erhitzung betrug die Sättigung 210%.

B. Methylenblau auf bei 400° erhitztem Silber.

Tabelle 2.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	—	1·537	44·8
200	0·1	1·545	45·2
	750	1·516	44·3
300	0·1	1·493	43·7
	750	1·523	44·5
400	0·1	1·372	40·2
	750	1·338	39·1
500	0·1	1·098	32·1
	750	1·129	33·0
600	100	0·909	26·6
	750	0·920	26·9
700	750	0·837	24·5
800	750	0·758	22·2
880	750	0·687	20·1

Die Sättigung betrug vor der Erhitzung 101·5%.

C. Methylviolett an Nickel.

Tabelle 3.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	0·1	4·032	132·3
200	0·1	3·980	130·7
	750	3·954	129·8
300	0·1	3·883	127·5
	750	3·930	129·0
400	0·1	3·812	125·1
500	0·1	3·792	124·4
	750	3·750	123·1
600	750	3·506	114·9
700	750	3·083	101·2
800	750	2·567	84·2
880	750	2·124	69·7

D. Methylenblau an Nickel.

Tabelle 4.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	—	6·075	185·8
200	0·1	5·984	183·3
300	0·1	5·826	178·2
400	0·1	5·762	176·1
500	0·1	5·563	170·2
	750	5·510	168·3
600	750	4·771	145·9
700	750	4·212	128·8
800	750	3·249	99·3
880	750	2·480	75·8

Aus vorstehenden Tabellen ist ersichtlich, dass für beide Metalle die adsorbierte Menge nach dem Erhitzen des Adsorbens abnimmt, und zwar zeigt sich eine um so grössere Abnahme, je höher die Adsorbentien erhitzt worden waren.

Die Abnahme der Adsorption ist für beide Metalle und für beide Farbstoffe verschieden. Die Adsorption an Nickel nimmt nach seiner Erhitzung auf 500° verhältnismässig wenig ab, während Silber bei 500° schon den grössten Teil seiner Adsorptionskraft eingebüsst hat. Dass bei meinen Versuchen bis 400° keine merkliche Abnahme der Adsorption an Silber stattfindet, liegt daran, dass die Silberdrähte bereits von Terwellen auf 400° erhitzt worden waren. Dass Nickel im Vergleich zu Silber bei der Erhitzung anfangs seine Adsorptionswirkung nur wenig einbüsst, hat sicher in dem höheren Schmelzpunkt des Nickels seinen Grund.

§. 5. Versuche mit geätzten Metallen.

Anschliessend an die vorigen Versuche wurden die Metalle mit stark verdünnter Salpetersäure einige Minuten geätzt, um zu prüfen, ob nach der Ätzung die adsorbierte Menge wieder zunähme. Dies war tatsächlich der Fall. Jedoch stieg bei beiden Metallen die Adsorption nicht bis zum Ausgangswert vor der ersten Erhitzung des Adsorbens an; es ist aber nach den Ausführungen im nächsten Paragraphen wahrscheinlich, dass bei einer stärkeren Konzentration der Säure oder bei längerer Einwirkung eine grössere Adsorption als die gemessene gefunden worden wäre. Bei stärkerer Ätzung bestand aber die Gefahr, dass die Grösse der Oberfläche sich merklich geändert haben würde, was selbstverständlich vermieden werden musste.

Über den Einfluss der Ätzung und der darauf folgenden Erhitzung der Metalle geben die folgenden Tabellen Aufschluss.

A. Methylviolett an Silber.

Tabelle 5.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	—	3·235	98·9
200	0·1	3·217	98·3
300	0·1	2·693	82·4
400	0·1	2·140	65·4
500	0·1	1·751	53·6
700	750	1·347	41·2
880	750	0·972	29·7

Die ursprüngliche Bedeckung, also vor der Ätzung und Erhitzung betrug 210·1 %, sie sank nach der Erhitzung auf 30·9 % (vgl. Tabelle 3), stieg nach Tabelle 5 durch die Ätzung auf 98·9 %, um nach dem Erhitzen wieder auf 29·7 % zu fallen.

B. Methylenblau an Silber.

Tabelle 6.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	—	2·191	64·0
200	0·1	2·200	64·3
300	0·1	1·747	51·1
400	0·1	1·482	43·3
500	0·1	1·190	34·8
700	750	0·865	25·3
880	750	0·704	20·6

Ursprüngliche Bedeckung 101·5 %.

C. Methylviolett an Nickel.

Tabelle 7.

°C	mm *Hg*	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	—	2·702	88·7
300	0·1	2·715	89·1
500	0·1	2·611	85·7
700	750	2·390	78·4
880	750	2·069	67·8

Ursprüngliche Bedeckung 131·9 %.

D. Methylenblau an Nickel.

Tabelle 8.

°C	mm Hg	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g	Bedeckung in % der Monoschicht
120	—	3·613	110·6
300	0·1	3·710	113·5
500	0·1	3·527	107·9
700	750	3·201	92·4
880	750	2·523	77·2

Ursprüngliche Bedeckung 185·8 %.

§ 6. Besprechung der Ergebnisse.

Zur Übersicht sind in Tabelle 9 die Werte für die prozentuale Bedeckung der Oberfläche mit Farbstoffmolekülen vor und nach der äusseren Beeinflussung des Adsorbens durch Erhitzen bzw. durch Ätzen gegenübergestellt.

Tabelle 9.

		Vor der Erhitzung	erhitzt bei 880° C	geätzt	nach dem Ätzen erhitzt bei 880° C
Silber	Methylviolett	210·1	30·9	98·9	29·7
Silber	Methylenblau	101·5	20·1	64·0	20·6
Nickel	Methylenviolett	131·9	69·7	88·7	67·8
Nickel	Methylenblau	185·8	75·8	110·6	77·2

Der Berechnung ist die Annahme zugrunde gelegt, dass die geometrisch ausgemessene Oberfläche der Drähte auch die wahre adsorbierende Oberfläche ist. Die erstere stellt aber einen Minimalwert dar und infolge der molekularen Rauhigkeit kann sie tatsächlich viel grösser sein.

Nach LANGMUIR ist bei der Sättigung die ganze Oberfläche mit einer Monoschicht bedeckt. In der Tat findet man bei den Anilinfarbstoffen vielfach Bedeckungen zwischen 100 bis 200 %. Die Werte über 100 % lassen sich auf die molekulare Rauhigkeit zurückführen und die Zahlen unter 100 % darauf, dass ein Teil der Oberfläche von einem fremden adsorbierten Stoff bedeckt ist, der bei der Reinigung nicht entfernt worden ist.

Den stärksten Beweis aber gegen die Annahme einer die ganze Oberfläche bedeckenden Monoschicht bilden die Erhitzungsversuche, bei denen z. B. die Adsorption von Methylviolett an Ag von 210

bis 30% sinkt. Wenn 210% einer Monoschicht entspricht, ist nach dem Erhitzen die Oberfläche nur zu $^1/_7$ bedeckt, tatsächlich muss die Bedeckung noch kleiner sein, da die zugrunde gelegte ausgemessene Oberfläche in Wirklichkeit grösser ist. Ist aber nach dem Erhitzen die Oberfläche nur zu einem Teil bedeckt, so ist kein Grund einzusehen, weswegen dies nicht auch vor dem Erhitzen der Fall war. Die Resultate können mit der Hypothese von LANGMUIR nicht erklärt werden. Die Tatsachen zwingen vielmehr zu der Annahme, dass nicht die ganze Oberfläche sondern bestimmte Stellen des Adsorbens die Adsorption bewirken, eine Hypothese, die schon mehrfach ausgesprochen ist. Es liegt nahe, anzunehmen, dass Spitzen bzw. Störungsstellen der Kristalle an der Oberfläche besonders wirksam sind. Nach dem Ziehen der Drähte ist die molekulare Rauhigkeit sehr gross, es befinden sich auf der Oberfläche viele Rillen mit Spitzen, die besonders stark adsorbieren. Infolge der thermischen Bewegung bei der Erhitzung flachen sich die Spitzen ab und zwar um so stärker, je mehr man sich dem Schmelzpunkt nähert. Infolgedessen nimmt die Adsorption nach dem Erhitzen ab und zwar, wenn man gleiche Erhitzungstemperaturen vergleicht, bei *Ag* wegen seines niedrigen Schmelzpunktes stärker als bei *Ni*. Beim Ätzen der Metalle werden einzelne Moleküle gelöst, es bilden sich neue Spitzen und die Adsorption nimmt wieder zu. Eine Stütze erfährt diese Vorstellung durch eine Reihe von Arbeiten über Katalyse[1]). G. M. SCHWAB und L. RUDOLPH[2]) schlossen aus ihren Messungen über die Hydrierungsaktivität des Nickels, dass die aktiven Zentren für die Hydrierung nicht über die ganze Oberfläche des Nickels gleichmässig verteilt sind, sondern vornehmlich die Kanten und Ecken bevorzugt sind.

Man kann sich noch die Frage vorlegen, ob eine ideale Oberfläche d. h. eine ohne Spitzen und Störungsstellen überhaupt adsorbieren kann. Es muss dies der Fall sein, denn die Adsorbentien können gegebenenfalls andere Stoffe lösen (feste Lösungen); der primäre Vorgang muss hierbei eine Adsorption auf der Oberfläche sein[3]).

---

[1]) Vgl. SCHWAB, G. M. und PIETSCH, E., Z. Elektrochem. **35** (1929) 135, 573; TAYLOR, H. S., Z. Elektrochem. **35** (1929) 542; KÄLBERER, H., MARK, H. und SCHUSTER, C., Z. Elektrochem. **35** (1929) 600. [2]) SCHWAB, G.-M. und RUDOLPH, L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 427. Vgl. auch: DOHSE, H. und MARK, H., Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 3, Tl. 1, Abschnitt 1, Leipzig 1933. S. 49, 66 usw. [3]) Vgl. die Versuche von GERHARD C. SCHMIDT, Ann. Physik **65** (1921) 247.

Ist die Hypothese der Hauptwirkung der Spitzen bzw. der Störungsstellen der Kristalle richtig, dann ist es fraglich, ob es überhaupt noch einen Sinn hat, von einer prozentualen Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens zu sprechen. Denn es liegt nahe anzunehmen, dass die Lockerstellen verschieden grosse Energiebeträge besitzen können und infolgedessen verschieden stark an der Adsorption beteiligt sind, so dass etwa einige Stellen nur einzelne Moleküle festhalten, während andere Stellen mehrere Moleküle und bei höheren Konzentrationen der Farbstofflösung auch Molekülkomplexe verschiedener Grösse zu binden vermögen, worauf auch die starke Steigerung in den Adsorptionsisothermen nach der Sättigung zurückgeführt werden kann. Vermutlich sind es die besonders aktiven Stellen, die als erste unter dem Einfluss der Erwärmung des Adsorbens einen Teil ihrer Adsorptionswirkung einbüssen, während die Stellen mit geringeren Energiebeträgen erst bei verhältnismässig hoher Temperatur sich allmählich ausgleichen, sofern es überhaupt möglich ist, sie durch Erhitzen restlos absättigen zu können.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Adsorptionsisothermen von Methylviolett und Methylenblau an ursprünglichen Silber- und Nickeldrähten und darauf nach ihrer Erhitzung auf 400° aufgenommen. Die Adsorptionsisothermen verlaufen analog, d. h. anfangs starke Zunahme der Adsorption mit der Konzentration, darauf Sättigung und schliesslich wieder Steigen, nur haben die erhitzten Adsorbentien einen grossen Teil ihrer Adsorptionskraft eingebüsst.

2. Obige Metalle wurden in Stickstoff bei Drucken von 0·1 und 750 mm *Hg* erhitzt und langsam abgekühlt. Ein Einfluss des Stickstoffes auf die anschliessende Adsorption von Methylviolett und Methylenblau an beiden Metallen wird nicht festgestellt.

3. Die Adsorption nimmt um so stärker ab, je höher die Adsorbentien erhitzt wurden, jedoch nicht linear mit der Temperaturerhöhung. Nach hoher und langer Erhitzung ist die adsorbierte Schichtdicke weit unter einer Monoschicht.

4. Nickel büsst im Vergleich zu Silber beim Erhitzen seine Adsorptionskraft anfangs bedeutend schwächer ein, was auf den höheren Schmelzpunkt des Nickels zurückgeführt wird.

5. Ätzt man die vorher erhitzten Metalle mit verdünnter Salpetersäure, so nimmt die Adsorption zu. Bei nachfolgender Erhitzung sinkt sie wieder.

6. Trotz hohen und langen Erhitzens des Adsorbens ergibt sich kein konstanter Wert für die adsorbierte Menge.

7. Alle Erscheinungen lassen sich erklären mit Hilfe der Annahme, dass Spitzen und Störungsstellen der Kristalle besonders adsorptionskräftig sind.

8. Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu der Auffassung von Langmuir, dass die Sättigung durch die Bildung einer Monoschicht bedingt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Gerhard C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Münster i. W., Physikalisches Institut
Mai 1934.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme von organischen Schwefelverbindungen.

Von

G. Becker und W. A. Roth.

(Mit 1 Tigur im Text.)

(Eingegangen am 2. 6. 34.)

Auf die Fehlerquellen bei der Bestimmung von Verbrennungswärmen schwefelreicher organischer Verbindungen wird hingewiesen. Man muss auf eine Schwefelsäure von bestimmter Konzentration umrechnen. Als solche wird $H_2SO_4 \cdot 10000\,H_2O$ vorgeschlagen; für sie werden sämtliche kalorimetrischen Daten gegeben. Untersucht werden Cystin, Cystein und Thioharnstoff.

Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, welche nur C, O, H, N enthalten, lassen sich jetzt, wenn keine Komplikationen durch Oxydierbarkeit, Flüchtigkeit, Polymerisation oder Wasseranziehung auftreten, mit einer Genauigkeit von $^1/_5$ bis $^1/_3$ Promille messen. Die halogen- und schwefelhaltigen Stoffe hingegen machen noch grosse Schwierigkeiten. Bei den Halogenverbindungen, namentlich den Chloriden, hat man das früh erkannt: die inhomogenen Reaktionsprodukte (z. B. $(HCl)+(Cl_2)$) steigen in der Bombe nach oben, die reduzierende Flüssigkeit, die die Produkte homogenisieren soll (As_2O_3-Lösung), befindet sich unten, so dass der durch die nitrosen Gase komplizierte Umsatz sehr langsam verläuft. In der allerletzten Zeit sind verschiedene hübsche Versuchsanordnungen angegeben, um die Umsetzung zu beschleunigen: L. SMITH und seine Mitarbeiter[1]) tapezieren die Innenwand der Bombe mit einem porösen Stoff, der die reduzierende Lösung aufsaugt; POPOFF und SCHIROKISCH[2]) schaukeln die Bombe nach der Zündung. So sind hier deutliche Fortschritte zu bemerken, wenn auch ein Vergleich von Resultaten, die nach den beiden Methoden gefunden sind, noch nicht möglich ist und ferner die Wärmetönung der Hilfsreaktion nachgemessen werden muss.

Auf die bei der Verbrennung von Schwefelverbindungen auftretenden Schwierigkeiten hat man auffallenderweise weniger geachtet. Wenn (SO_2) neben SO_3 entsteht und Sauerstoff im Überschuss vorhanden ist, findet, durch die Platinauskleidung und Rostteilchen

---

[1]) Z. B. SMITH, L. und SCHJÅNBERG, E., Svensk kem. Tidskr. **43** (1932) 213.
[2]) POPOFF, M. M. und SCHIROKISCH, P. H., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 183.

in der Bombe katalysiert, während der Nachperiode eine langsame Oxydation des (SO_2) statt, so dass die Analyse nicht den Zustand am Schluss der Hauptperiode ergibt und der Gang der Nachperiode etwas gefälscht wird. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser löst sowohl (SO_2) wie SO_3 unter starker Wärmeentwicklung auf, und beide Wärmetönungen sind ausserordentlich konzentrationsempfindlich[1]). Aber auch wenn aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird, ergeben sich gewisse Schwierigkeiten.

J. Thomsen, der die Verbindungen mit seinem Universalbrenner ohne grossen Sauerstoffüberschuss und langsam verbrannte, also hauptsächlich (SO_2) erhielt, setzte für die Lösungswärme des (SO_2) einen konstanten Wert ein und benutzte zur Umrechnung der daneben entstandenen Schwefelsäure auf (SO_2) seinen eigenen, nicht ganz richtigen kalorischen Wert; ausserdem wurde die Verdünnungswärme der Schwefelsäure nicht genügend berücksichtigt. Diesen Fehler machten auch M. Berthelot und seine Schüler, welche die Verbindungen in der Bombe schnell und mit grossem Sauerstoffüberschuss verbrannten, kein (SO_2) fanden, aber die entstandene Schwefelsäure als ,,verdünnt" betrachteten, also keine Umrechnung auf eine bestimmte Endkonzentration anbrachten.

Nach unseren Erfahrungen schlägt sich bei der Verbrennung von schwefelreichen Verbindungen ein Drittel bis etwas über die Hälfte der entstehenden Schwefelsäure mit dem bei der Verbrennung entstehenden Wasser an der Wand oberhalb des Verbrennungsschälchens, auf dem Bombendeckel und auf dem Schälchen selbst nieder. Es kann also eine recht konzentrierte Schwefelsäure entstehen. Um das zu verhindern und um eine glatte Verbrennung zu erhalten, setzt man dem festen Verbrennungsgut eine schnell abbrennende, wasserstoffreiche, flüssige Hilfssubstanz zu: wir haben auch hier mit Paraffinöl die besten Erfahrungen gemacht.

Da Berthelot und seine Mitarbeiter meist ohne Hilfssubstanz verbrannten, die gelegentlich von ihnen benutzten Hilfsstoffe aber wasserstoffarm waren, kann die an der Bombenwand niedergeschlagene Schwefelsäure die Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ erreicht haben!

Der andere Teil der Schwefelsäure löst sich, wenn man die Hauptperiode so lang nimmt, dass alle Nebeltröpfchen verschwinden, in

[1]) Grau, R. und Roth, W. A., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 180 (Schwefelsäure). Roth, W. A. und Zeumer, H., Z. Elektrochem. **38** (1932) 164 (Schweflige Säure).

dem in die Bombe eingefüllten Wasser. Für dieses hat der eine von uns, weil sich darin alle Abfälle ansammeln (verstäubte Substanz, bei der hohen Temperatur flüchtige Aschenbestandteile, nebenher entstandene Säuren), den kurzen, von Cicero her bekannten Ausdruck „sentina“ vorgeschlagen. Während jetzt die Tendenz ist, bei den Makrobomben mit nur 1 cm³ sentina zu arbeiten, empfiehlt es sich bei der Verbrennung von schwefelreichen Verbindungen wie früher 10 cm³ einzupipettieren. Alsdann wird die Zusammensetzung der sentina-Schwefelsäure je nach der Menge und dem Schwefelgehalt des Verbrennungsgutes $H_2SO_4 \cdot 400-2000\ H_2O$ sein. Trotz der geringeren Konzentration kann man auch hier nicht von „verdünnter“ Schwefelsäure sprechen. Der Zustand ist absolut undefiniert. Man muss die Konzentration der Schwefelsäure an der Wand und in der sentina für sich bestimmen und auf einen „Normalzustand“ umrechnen. Da beide Flüssigkeiten nebeneinander Schwefel- und Salpetersäure enthalten, sind zwei Titrationen der Gesamtsäure und zwei $BaSO_4$-Bestimmungen notwendig. Es wird sich empfehlen, den Stickstoffgehalt des Bombenraumes durch Entfernen der Luft (Evakuieren oder Ausspülen mit Sauerstoff) niedrig zu halten. Aber die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ändert sich, wie frühere Versuche ergaben, durch Gegenwart geringer Salpetersäuremengen kaum.

Die älteren Autoren haben leider wenig Einzelheiten ihrer Verbrennungsversuche angegeben. Das Verhältnis $SO_2:H_2SO_4$ bei Thomsen, die Verteilung der Schwefelsäure zwischen Wand und sentina, ihre Konzentration bei Berthelot und seinen Schülern wechseln von Substanz zu Substanz, von Versuch zu Versuch. Eine Neuberechnung wäre sehr unsicher. Man kann also alle bisher vorliegenden Angaben über die Verbrennungswärmen von schwefelhaltigen Verbindungen und die daraus von Swietoslawski u. a. gezogenen Schlüsse nur als angenähert betrachten, die Zahlen sind kaum zu retten, indem man sie auf eine konstante Bezugskonzentration umrechnet.

In die Thermochemie des Schwefels, die lange unsicher war, haben die Arbeiten der letzten Jahre Klarheit gebracht, so dass jetzt sichere Grundlagen für alle notwendigen Berechnungen vorliegen. Eckman und Rossini[1]) massen die Bildungswärmen von (SO_2) bei 25° sehr genau und entschieden einen oft hin und her gehenden Kampf zugunsten von Thomsen. Bei 20° ist $[S]_{\text{rhomb.}}+(O_2)=(SO_2)+$ **70·93** kcal.

[1]) Eckman, J. R. und Rossini, F. D., Bur. Stand. J. Res. **3** (1929) 397.

Die weitere Oxydation zu SO_3 und Schwefelsäure massen ROTH, GRAU und MEICHSNER[1]): $(SO_2) + {}^1/_2(O_2) = SO_3 + \mathbf{33{\cdot}66}$ kcal. (Oxydation mit H_2O_2, aq, nicht mit (Cl_2) wie bei THOMSEN.). Aus Lösungsversuchen folgt $SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + \mathbf{21{\cdot}22}$ kcal.

Es scheint uns wenig empfehlenswert, die reine Schwefelsäure als Bezugssubstanz zu wählen, besser die verdünnteste Lösung (von runder Zusammensetzung), für die sichere Werte vorliegen. Und das ist

$$H_2SO_4 \cdot 10000\, H_2O,$$

die zwar noch erhebliche Verdünnungswärme zeigt, für deren Entstehung aus reiner Schwefelsäure aber in einem grossen zeitlichen Abstand und nach etwas verschiedenen Methoden so gut wie identische Wärmetönungen gefunden sind. BRÖNSTED[2]) mass 1910 fast direkt, GRAU-ROTH[3]) in Etappen, die Verfasser direkt.

Fast 100%ige Schwefelsäure (99·90 ± 0·03%) wurden aus reinster konzentrierter Schwefelsäure durch Zugabe einer kleinen Menge Trioxyd hergestellt, weil alle rauchende Schwefelsäure, die uns zur Verfügung stand, einen schwachen SO_2-Geruch aufwies. Der Titer der Natronlauge war mit Benzoesäure vom Bureau of Standards eingestellt.

Kleine Glaskirschen mit Schwefelsäure wurden unter so viel Leitvermögenswasser zerbrochen, dass die Endlösung genau die Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot 10000\, H_2O$ hatte. Nach jedem Versuch wurde der Wasserwert durch elektrische Beheizung bestimmt. Danach wurden die Endlösungen titriert und bis auf etwa $^1/_2$ Promille die eingewogene Schwefelsäure wiedergefunden (Mittelwert 99·95%). Der Rechnung wurde die sicherere Titration der ursprünglichen Schwefelsäure zugrunde gelegt und nach BRÖNSTEDS Messungen auf genau 100%ige Schwefelsäure umgerechnet: die Korrektur beträgt nur + 0·04 kcal pro Mol. Da die Temperaturerhöhung beim Verdünnen unabhängig von der angewandten Menge, nur 0·102° betrug, ist das Endresultat (20·37 + 0·04 kcal) mit einer Unsicherheit von 0·05 kcal behaftet. Genauer dürften die Werte der anderen Autoren auch kaum sein.

Rechnet man die Werte auf 20° um, so interpoliert sich die Verdünnungswärme $H_2SO_4 \cdot 0\, H_2O \rightarrow 10000\, H_2O$ nach BRÖNSTED zu + 20·41, nach GRAU-ROTH zu 20·43 kcal, während unsere Messungen

---

[1]) ROTH, W. A., GRAU, R. und MEICHSNER, A., Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 161. [2]) BRÖNSTED, N., Z. physik. Chem. **68** (1910) 693. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., I. Erg.-Bd., S. 847. 1927. [3]) GRAU, R. und ROTH, W. A., loc. cit.

$+20{\cdot}41 \pm 0{\cdot}05$ kcal ergaben. Als sichersten Wert betrachten wir $+$ **20·42** kcal bei etwa 20°.

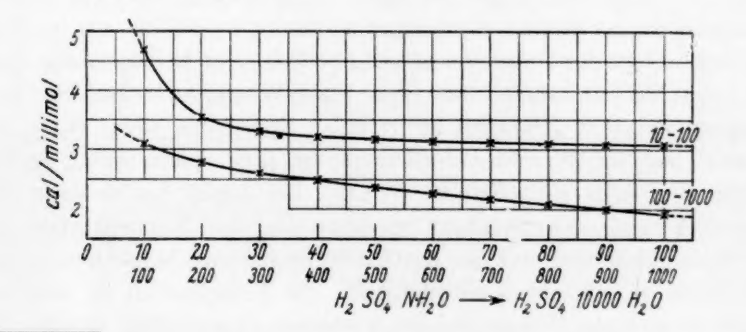
Zur Berechnung der Bildungswärmen von Schwefelverbindungen hat man also für $[S]_{\text{rhomb.}} \rightarrow H_2SO_4 \cdot 10000\ H_2O$ $(70{\cdot}93 + 33{\cdot}66 + 21{\cdot}22 + 20{\cdot}41) = +$ **$146{\cdot}2_2$** kcal einzusetzen.

Über die Verdünnung mit 10000 H_2O hinaus haben in allerletzter Zeit LANGE, MONHEIM und ROBINSON[1]) bei 25° gemessen und auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Aus ihrer Kurve würde für $H_2SO_4 \cdot 10000\ H_2O$ (0·00555 molar, $\sqrt{m} = 0{\cdot}0745$) auf unendliche Verdünnung eine restliche Wärme von 2·1 bis 2·2 kcal folgen, so dass die Oxydationswärme von $[S]_{\text{rhomb.}}$ zu $H_2SO_4 \cdot \infty\ H_2O$ etwa 148·4 kcal betrüge.

Es erscheint uns aber nicht vorteilhaft, diese graphische Extrapolation von Messungen bei 25° den Berechnungen zugrunde zu legen, denn man verbrennt meist bei etwa 20°, und in den Werten für $H_2SO_4 \cdot 10000\ H_2O$ steckt keinerlei Extrapolation.

Für die Verdünnungswärmen von $H_2SO_4 \cdot N\ H_2O$ auf 10000 H_2O bei etwa 20° ergeben sich folgende Wärmetönungen:

N	kcal	N	kcal	N	kcal
10	+4·68	200	+2·78	2000	+1·34
20	3·55	300	2·60	3000	0·98
30	3·32	400	2·48	4000	0·72
40	3·22	500	2·36	5000	0·51
50	3·18	600	2·25	6000	0·35
60	3·15	700	2·16	7000	0·22
70	3·13	800	2·07	8000	0·12
80	3·11	900	1·99	9000	0·05
90	$3{\cdot}09_5$	1000	1·92	10000	0
100	3·08				



---

[1]) LANGE, E., MONHEIM, J. und ROBINSON, A. L., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4733.

Zur Interpolation dient die Figur, wo die Zahlen in zwei Kurven angeordnet sind. Für das Gebiet der Wandschwefelsäure gilt die Formel:

$$Q_N^{10000} = 3{\cdot}17_4 - 0{\cdot}00109 \cdot N + 151{\cdot}71/N_2 \quad (N = 10 \text{ bis } 100),$$

für das Gebiet der sentina gilt die Formel:

$$Q_N^{10000} = 2{\cdot}43_5 - 0{\cdot}000547 \cdot N + 44167/N_2 \quad (N = 400 \text{ bis } 2000).$$

Beide Formeln geben in ihrem Gültigkeitsbereich die Daten auf etwa 0·01 kcal genau wieder. Eine allgemeine, das ganze Gebiet umfassende Formel aufzustellen, ist uns nicht gelungen. Sie würde überdies sehr kompliziert werden.

Als Beispiele geben wir in folgenden in extenso die Daten für Cystin ($C_6H_{12}O_4N_2S_2$) und für Cystein ($C_3H_7O_2NS$), die wir auf Veranlassung von Prof. Wels-Greifswald untersucht haben. Er stellte uns freundlichst verschiedene Präparate zur Verfügung.

Der Schwefelgehalt beider Verbindungen ist 26·5 bis 27·0%. Um zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse bei Stoffen mit noch höherem Schwefelgehalt und etwas höherer Verbrennungswärme gestalten, untersuchten wir noch Thioharnstoff, der mit 42% Schwefel eine der schwefelreichsten organischen Verbindungen ist.

Beim Cystein gelang eine glatte Verbrennung nur, wenn man so viel Paraffinöl zusetzte, dass die feinen Kristalle gerade durchtränkt waren, beim Cystin war die zugesetzte Paraffinmenge weniger wichtig, ebenso beim Thioharnstoff. Unter diesen Bedingungen kommt zwar nur $^1/_5$ bis $^1/_3$ der beobachteten Wärmetönung auf die Verbrennungswärme der zu untersuchenden Substanz, und die Genauigkeit wie bei $C-O-H-N$-Verbindungen ist nicht zu erwarten, aber die Wandschwefelsäure ist verhältnismässig verdünnt ($N = 19$ bis 42), so dass die Unsicherheit der Umrechnung auf 10000 H_2O verhältnismässig klein ist. Denn die Annahme, dass sich alles Wasser, das bei der Verbrennung entsteht (Paraffin als $(CH_2)_n$, Zündfaden als $(CH_2O)_n$ gerechnet!) an der Wand niederschlägt, ist nicht ganz streng gültig. Frühere Versuche (mit Frl. H. Wolff), bei denen das Gewicht der Wandschwefelsäure angenähert bestimmt und ihre Konzentration aus dem Gesamtschwefel und der sentina-Schwefelsäure berechnet wurde, bestätigten die Annahme befriedigend. Die Unsicherheit ist aber um so kleiner, je mehr Wasser bei der Verbrennung entsteht. Infolge des reichlichen Paraffinölzusatzes trat bei keinem Versuch Russbildung oder Geruch nach (SO_2) auf.

Benutzt wurde eine mit Platin ausgekleidete Bombe aus S.-M.-Stahl von 320 cm³ Inhalt; der Sauerstoffdruck betrug stets 38 Atm.; 10 cm³ Wasser wurden einpipettiert. Der Wasserwert war unter diesen Bedingungen 2837·6 ± 0·2 cal pro Grad des BECKMANN-Thermometers. Gezündet wurde mit einem Baumwollfädchen von etwa 4 mg Gewicht, das an den elektrisch erhitzten Platindraht geknüpft war. Seine Verbrennungswärme beträgt 3·91 cal pro Milligramm, die des Paraffinöls 10928 ± 2 cal pro Gramm.

I. Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 240·25. Krist.

Nr.	Provenienz	g	Millimol	g Paraffinöl	Temp.-Erhöhung in Grad	cal	cal Korrektur*)	Für Cystin unkorr.
1	Schering-	0·38460	1·6008	0·32390	1·8245	5177·2	3587·2	1590·0
2	Kahlbaum	0·34180	1·4227	0·31310	1·7215	4884·9	3470·6	1414·3
3	WELS	0·22620	0·9415	0·36675	1·7595	4992·8	4054·6	938·2

*) Paraffinöl, Zündung, Faden, HNO_3.

Hier und im folgenden sind die Gewichte nicht auf den luftleeren Raum reduziert.

Sentina	Σ Milliäq. Säure	Millimol H_2SO_4	Millimol H_2O	H_2SO_4 N H_2O N	Molare Verdünnungswärme auf 10000 H_2O	Korrektur cal	Millimol HNO_3
1	3·224	1·377	555·1	403	2·47	+ 3·4	0·470
2	2·921	1·242	555·1	447	2·41	+ 3·0	0·437
3	1·680	0·705	555·1	787	2·08	+ 1·5	0·270
Wand							
1	4·736	1·754	32·84	18·7	3·59	+ 6·3	1·228
2	4·322	1·516	30·98	20·4	3·54	+ 5·4	1·290
3	3·655	1·181	31·92	27·0	3·35	+ 4·0	1·293

Wand	Σ Milliatome S	Statt	%	Σ cal Korrektur	cal für Cystin korr.	kcal pro Mol
1	3·131	3·202	97·8	+ 9·7	1599·7	999·3
2	2·758	2·845	96·9	+ 8·4	1422·7	1000·0
3	1·886	1·883	100·2	+ 5·5	943·7	**1002·3**

Molare Verbrennungswärme bei konstantem Druck und etwa 20° für das reinere Präparat **1004·1** kcal. Verbrennungswärme der Komponenten (C als Graphit) 1268·2 kcal, also Bildungswärme **+264·1** kcal.

Ohne die Umrechnung auf $H_2SO_4 \cdot 10000\ H_2O$ wäre die Verbrennungswärme durchschnittlich um 0·6 %, die Bildungswärme um 2·2 % anders ausgefallen. In der Literatur findet sich die Angabe von EMERY und BENEDICT[1]): 993·9 kcal. Die Differenz von 1 % könnte zum Teil daher rühren, dass die amerikanischen Forscher nicht auf so verdünnte Schwefelsäure umgerechnet haben wie wir.

II. Cystein $C_3H_7O_2NS$. Mol.-Gew. 121·13. Krist.

Nr.	Provenienz	g	Millimol	g Paraffinöl	Temp.-Erhöhung in Grad	cal	cal Korrektur*)	cal für Cystein unkorr.
1	Fraenkel	0·23230	1·9178	0·35140	1·7225	4887·8	3872·3	1015·5
2	und	0·23670	1·9541	0·36455	1·7810	5053·8	4023·0	1030·8
3	Landau	0·22560	1·8624	0·31255	1·5640	4438·0	3452·0	986·0

*) Paraffinöl, Zündung, Faden, HNO_3.

Sentina	Σ Milliäq. Säure	Millimol H_2SO_4	Millimol H_2O	$\frac{H_2SO_4\ N\ H_2O}{N}$	Molare Verdünnungswärme auf 10000 H_2O	Korrektur cal auf 10000 H_2O	Millimol HNO_3
1	2·315	1·061	555·1	523	2·33	+ 2·5	0·193
2	2·407	1·068	555·1	520	2·34	+ 2·5	0·271
3	2·296	1·626	555·1	541	2·31	+ 2·4	0·244
Wand							
1	2·246	0·805	31·86	39·6	3·22	+ 2·6	0·636
2	2·255	0·787	31·98	41·9	3·21	+ 2·5	0·681
3	2·049	0·778	28·94	37·2	3·25	+ 2·5	0·493

Wand	Σ Milliatome S	Statt	%	Σ cal Korrektur	cal für Cystein korr.	cal pro Mol
1	1·866	1·918	97·3	+ 5·1	1020·6	532·2
2	1·855	1·959	94·7	+ 5·0	1035·8	530·1
3	1·804	1·8625	96·9	+ 4·9	990·9	532·1

Mittel: bei konstantem Volumen 531·5 ± 0·7, bei konstantem Druck **532·7 ± 0·7** kcal.

Da die Verbrennungswärme der Komponenten 668·3 kcal beträgt, ist die molare Bildungswärme des Cysteins + 135·6 kcal, und der Reaktion Cystin + (H_2) = 2 Cystein entsprechend nach der Gleichung $(1004{\cdot}1 + 68{\cdot}3 = 1065{\cdot}4 + x) + 7{\cdot}0$ kcal.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 5. Aufl. Hauptband II.

Die Umrechnung der beiden Anteile Schwefelsäure auf $H_2SO_4 \cdot$ 10000 H_2O macht etwa 0·5% aus und übersteigt die Fehlergrenze bedeutend.

Die Verteilung der Schwefelsäure zwischen Wand und sentina schwankt viel stärker als diejenige der Salpetersäure. Während sich durchschnittlich 78% der Salpetersäure an der Wand finden (67 bis 83), geht die schwerere Schwefelsäure auffallenderweise nur etwa zur Hälfte und mit viel stärkerer Streuung (37 bis 58%) in die sentina.

Beim Thioharnstoff schwanken diese Zahlen viel weniger (40 bis 46% der Schwefelsäure, 66 bis 76 der Salpetersäure an der Wand). Es wurde ein mehrfach von uns aus warmem Wasser umkristallisiertes Präparat verbrannt, dem etwa 83% Paraffinöl zugesetzt wurden. Da mehr Substanz vorhanden war, schwanken die einzelnen Resultate weniger als beim Cystin und Cystein.

III. Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$. Mol.-Gew. 76·108. Krist.

Nr.	g	Millimol	g Paraffinöl	Temp.-Erhöhung in Grad	cal	cal Korrektur*)	Für Thioharnstoff unkorr.
1	0·36465	4·7912	0·31600	1·8215	5168·7	3485·8	1682·9
2	0·37055	4·8687	0·31150	1·8140	5147·4	3440·2	1707·2
3	0·35185	4·6230	0·31505	1·7975	5100·6	3480·3	1620·3

*) Paraffinöl, Zündung, Faden, HNO_3, aq.

Sentina	Σ Milliäq. Säure	Millimol H_2SO_4	Millimol H_2O	H_2SO_4 $N\,H_2O$ N	Molare Verdünnungswärme	Korrektur cal	Millimol HNO_3
					auf 10000 H_2O		
1	6·019	2·869	555·1	193·5	2·80	+ 8·0	0·281
2	5·816	2·714	555·1	204·5	2·78	+ 7·5	0·388
3	5·665	$2·695_5$	555·1	205·9	2·77	+ 7·5	0·274
Wand							
1	4·545	1·903	32·25	$16·9_5$	3·70	+ 7·0	0·739
2	5·034	2·146	32·07	$14·9_5$	3·84	+ 8·2	0·742
3	4·698	$1·914_5$	31·81	$16·6_1$	3·71	+ 7·1	0·869

Wand	Σ Milliatome S	Statt	%	cal Korrektur	cal für Thioharnstoff korr.	cal pro Mol
1	4·772	4·791	99·6	+ 15·0	1697·9	354·5
2	4·860	4·869	99·8	+ 15·7	1722·9	353·9
3	4·610	4·623	99·7	+ 14·6	1634·9	353·6
			99·7			Mittel: 354·0 ± 0·2

bei konstantem Volumen.

Also bei konstantem Druck **355·7 ± 0·2** kcal bei etwa 20°. Die Bildungswärme des Thioharnstoffes berechnet sich zu 377·2—355·7 = + 21·5 kcal, während diejenige des einfachen Harnstoffes 231·0—151·7 = + 79·3 kcal beträgt. C. Matignon fand 1893 (siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923) für die Verbrennungswärme von Thioharnstoff zu „verdünnter Schwefelsäure" den wesentlich kleineren Wert 342·8 kcal. Wenigstens ein Teil des Unterschiedes beruht auf der grösseren Verdünnung unserer Bezugslösung.

Unsere Zahl lässt sich mit der Verbrennungswärme von Phenylthioharnstoff vergleichen, die der eine von uns vor Jahren mit Frl. H. Wolff nach einer ähnlichen Methode gemessen hat[1]): 1083·7 kcal pro Mol bei konstantem Druck, wobei etwa $H_2SO_4 \cdot 12500\ H_2O$ (nach Brönsted) als Bezugskonzentration gewählt war; auf $H_2SO_4 \cdot 10000 H_2O$ bezogen 1083·6 kcal. Wird also im festen Thioharnstoff ein H-Atom durch eine Phenylgruppe ersetzt, so steigt die Verbrennungswärme um 727·9 kcal, während man für feste, nicht konjugierte C—H—O-Verbindungen zuletzt 720·3 kcal gefunden hat. Die energetischen Verhältnisse sind also durch den Eintritt des S-Atoms nicht wesentlich verändert.

Zusammenfassung.

Da die Thermochemie des Schwefels ($[S]_{\text{rhomb.}} \rightarrow H_2SO_4 \cdot NH_2O$) jetzt geklärt ist, kann man die thermischen Daten von S-haltigen organischen Verbindungen genauer festlegen als früher. Bei der Verbrennung in der Bombe entsteht bei richtigen Arbeitsbedingungen nur Schwefelsäure, allerdings an der Wand und am Boden in sehr verschiedener Konzentration, so dass man diese einzeln bestimmen und auf eine Normalkonzentration umrechnen muss. Als solche wird aus praktischen Gründen $H_2SO_4 \cdot 10000\ H_2O$ vorgeschlagen. Die Verdünnungswärmen auf diese Endkonzentration werden in Tabellen, Kurven und Formeln gegeben. — Als vollständige Beispiele werden Versuche an Cystin, Cystein und Thioharnstoff mitgeteilt.

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., I. Erg.-Bd. 1927. S. 882.

Braunschweig, 27. Mai 1934.

Chlorierte Kohle als Adsorbens und als Katalysator.

Von

R. Klar und A. Müller.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 6. 34.)

Es wird die Adsorption von Chlor und Kohlendioxyd an chlorierte und die von Kohlendioxyd an zuerst chlorierte, dann wieder reduzierte Kohle beschrieben. Es wird gefunden, dass die Adsorptionsintensität der chlorierten Kohle für die Adsorption von Chlor spezifisch ist; die Adsorptionsmessungen für Kohlendioxyd an der chlorierten wie an der wieder reduzierten Kohle ergeben die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes. Angeschlossene katalytische Untersuchungen zeigen in Parallele mit den Adsorptionsmessungen eine spezifische Wirksamkeit der chlorierten Kohle bei Chlorierungsreaktionen.

Auf eine Anregung von Herrn A. MAGNUS, die Untersuchung über die Adsorption von Chlor an Kieselgel[1]) auf das System Kohle—Chlor auszudehnen, wurden die im folgenden beschriebenen Adsorptionsmessungen ausgeführt.

Die für die Versuche verwendete Kohle war eine gasaktivierte, amerikanische Kokosnusskohle, mit einem Ascherückstand von 1·73 %. Durch Abrauchen mit konzentrierter Flussäure, Auskochen mit konzentrierter Salzsäure und Auswaschen mit destilliertem Wasser wurde das Präparat gereinigt. Der Ascherückstand betrug nach dieser Behandlung 0·15 ‰. In einem Quarzgefäss wurde die gereinigte Kohle 80 Stunden lang bei 900° C entgast. Nach Herabsetzung der Temperatur auf 700° C betrug der Entgasungsdruck $3\cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

Die so vorbereitete Kohle konnte jedoch noch nicht zu den Adsorptionsmessungen verwendet werden. Wurde nämlich eine bestimmte Chlormenge auf die Kohle zur Einwirkung gebracht, so wurde ein Teil des Chlors irreversibel aufgenommen, während ein anderer Teil mit den in der Kohle noch vorhandenen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Chlorwasserstoff abreagierte. Mehrfache Wiederholung des gleichen Versuches ergab stets eine weitere Aufnahme von Chlor durch das Adsorbens. Um zu einem definierten Präparat zu gelangen, musste die Kohle bei 415° C im Chlorstrom 4 Stunden lang behandelt werden. Eine quantitative Analyse der bei 400° C

1) MAGNUS, A. und MÜLLER, A., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 241.

entgasten, chlorierten Kohle ergab für den Chlorgehalt einen Wert von 13·1 ±0·05%. An dieser Kohle erfolgte nun die Adsorption reversibel. Eine Prüfung des Adsorbens fand bei jedem Adsorptionsversuch in der Weise statt, dass die angewandte Chlormenge jeweils mit der durch Ausfrieren zurückerhaltenen verglichen wurde. Erst bei einer Differenz von weniger als 0·4% wurde mit der Aufnahme der Isothermen begonnen.

Die Adsorptionsisothermen an der chlorierten Kohle wurden für 0°, 20° und 40° C aufgenommen, wobei unter Ausschluss von Fett und Quecksilber gearbeitet werden musste. Die verwendete Apparatur war bereits für die Messung der Adsorption von Chlor an Kieselgel benutzt und bei Veröffentlichung der Resultate eingehend beschrieben worden[1]). Zur Herstellung der Adsorptionstemperaturen diente ein Thermostat. (Genauigkeit $^1/_{100}$° C) bzw. schmelzendes Eis. Nach Aufnahme einer Punktserie (je ein 0°-, 20°- und 40°-Wert) wurde die Kohle bei 400° C zuerst durch Kondensation des Chlors in flüssiger Luft, dann durch Pumpen mit der Quecksilberpumpe und schliesslich durch Absaugen durch tiefgekühlte Aktivkohle entgast. Der Entgasungsdruck war bei 400° C nach 3 bis 5 Stunden stets kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ mm *Hg*.

Mit besonderer Sorgfalt wurde die Dauer der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes untersucht. Verschiedene Versuche von verschiedener Dauer (1 bis 6 Stunden) ergaben, dass die Gleichgewichtseinstellung bei 0° C etwa 90 Minuten, die bei 20° und 40° C rund 1 Stunde erfordert. Bei der Aufnahme der Isothermen wurde aus Sicherheitsrücksichten stets etwa die dreifache Zeit aufgewandt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 und Fig. 1 dargestellt. Die adsorbierten Mengen sind jeweils in Millimolen bezogen auf 1 g Adsorbens, der Druck in Millimeter *Hg* angegeben.

Die Berechnung der molaren Adsorptionswärmen geschah in der üblichen Weise aus der logarithmischen Darstellung der Isothermen nach der Clausius-Clapeyronschen Formel (Tabelle 2).

Ein Vergleich der angeführten Tabelle mit der für die Adsorption von Chlor an Kieselgel zeigt deutlich die Verschiedenheit der beiden Adsorbentien in bezug auf die Adsorption von Chlor. Hatten sich beim Kieselgel die A/p-Werte und, übereinstimmend, die molaren Adsorptionswärmen bei abnehmenden kleinen Drucken einem konstanten Wert genähert (d. h.: Gültigkeit des Henryschen Gesetzes),

[1]) Magnus, A. und Müller, A., loc. cit.

Tabelle 1. Adsorption von Chlor an chlorierter Kohle.

A in Millimolen pro 1 g Kohle; *p* in mm *Hg*.

Nr.	*A*	*p*	*A/p*	Nr.	*A*	*p*	*A/p*
			0° C-Werte.				
10	0·868	0·014	54·9	14	5·872	46·23	0·127
8	1·235	0·050	24·7	17	6·108	55·76	0·110
11	1·936	0·355	5·45	17	6·305	71·57	0·088
6	2·369	0·724	3·27	18	6·384	75·28	0·085
3	2·428	0·831	2·93	18	6·612	98·63	0·067
2	2·692	1·296	2·08	15	6·785	116·0	0·059
4	3·303	3·064	1·08	13	6·956	135·8	0·051
7	3·646	4·955	0·736	15	7·033	152·6	0·046
5	4·268	10·22	0·418	13	7·161	175·9	0·041
17a	5·395	28·19	0·191	16	7·580	278·4	0·027
14	5·611	34·38	0·163	16	7·656	343·0	0·022
9	5·732	43·59	0·131				
			20° C-Werte.				
12	0·627	0·022	28·5	14	5·453	88·35	0·062
10	0·867	0·043	20·1	14	5·524	95·76	0·058
8	1·246	0·223	5·58	17	5·825	122·6	0·048
11	1·897	1·277	1·48	17	5·889	133·0	0·044
6	2·292	2·511	0·913	18	5·982	144·0	0·042
3	2·346	2·750	0·854	18	6·124	170·8	0·036
2	2·580	3·901	0·662	15	6·305	198·6	0·032
4	3·098	7·943	0·391	15	6·463	235·4	0·028
7	3·381	11·27	0·300	13	6·569	262·6	0·025
5	3·884	19·42	0·200	16	6·936	376·4	0·018
9	5·031	60·03	0·084	16	7·011	417·8	0·017
			40° C-Werte.				
12	0·626	0·043	14·6	14	5·125	166·5	0·031
8	1·234	0·742	1·67	14	5·353	203·1	0·026
11	1·846	3·573	0·517	17	5·365	206·6	0·026
6	2·195	6·911	0·318	18	5·610	261·2	0·022
3	2·251	7·068	0·318	18	5·754	297·5	0·019
2	2·457	9·510	0·258	15	5·896	345·1	0·017
4	2·894	17·21	0·168	13	5·978	364·1	0·016
7	3·129	22·91	0·137	15	6·027	385·9	0·015
5	3·525	35·50	0·099	16	6·357	534·4	0·012
9	4·436	86·86	0·051	16	6·542	640·0	0·011

Tabelle 2. Molare Adsorptionswärmen von Chlor an chlorierter Kohle bei 10°, 20° und 30° C.

A in Millimolen pro 1 g Kohle.

A	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$	*A*	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$
1·58	11950	11220	10420	3·98	9080	9040	9020
1·99	11280	10800	10220	5·01	8790	8660	8530
2·51	10410	10150	9870	6·31	8480	8440	8410
3·16	9590	9560	9520				

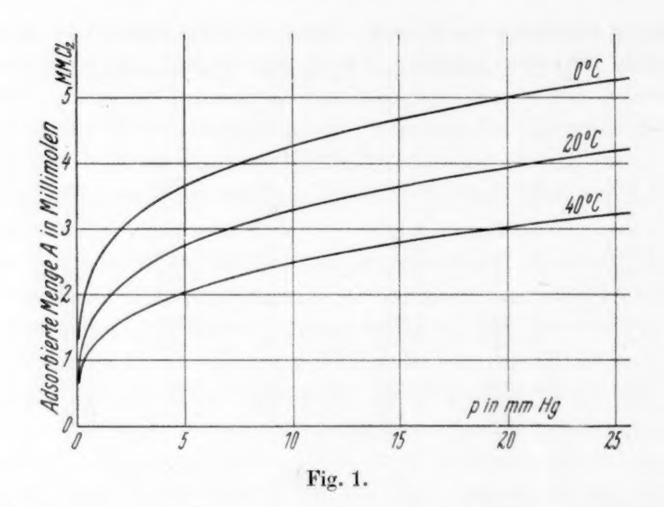


Fig. 1.

so zeigen sich bei der Adsorption von Chlor an chlorierter Kohle starke Anstiege gegen kleinere Belegungen. Der für Kieselgel gefundene Höchstwert der Adsorptionswärmen von rund 7000 cal wird im Falle der Adsorption an Kohle um fast 5000 cal überboten, wodurch die Adsorptionsintensität des Präparates im Vergleich mit Kieselgel am besten gekennzeichnet ist. Diese Verschiedenheit der Adsorbentien könnte nun zwei Ursachen haben.

1. Es wäre denkbar, dass durch die Behandlung der Kohle bei 415° C im Chlorstrom eine Gasaktivierung des Adsorbens eingetreten ist, wie sie bei Verwendung von Wasserdampf, Kohlendioxyd und Sauerstoff oft beobachtet worden ist.

2. Es könnte das bei hoher Temperatur aufgenommene, festgebundene Chlor eine spezifische Adsorptionsintensität für weitere Chlormengen hervorrufen.

Im ersten Falle müsste die chlorierte Kohle auch für andere Gase erhöhte Adsorptionsaktivität zeigen, d. h. es müsste z. B. bei der Adsorption von Kohlendioxyd ein steiler Anstieg der molaren Adsorptionswärmen mit fallendem Druck zu beobachten sein; im zweiten Falle wäre die Adsorptionsaktivität jedoch auf Chlor beschränkt. Zur Entscheidung der Frage wurden Adsorptionsmessungen von Kohlendioxyd an chlorierter Kohle ausgeführt. Danach wurde das Adsorbens mit Wasserstoff reduziert und die hierdurch hervorgerufene Veränderung der Oberfläche durch weitere Aufnahme von

Adsorptionsisothermen untersucht. Die Ergebnisse seien im folgenden tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Molare Adsorptionswärmen von Kohlendioxyd an chlorierter Kohle bei 10°, 20° und 30° C.

A in Millimolen pro 1 g Kohle.

A	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$	A	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$
3·16	7312	7137	6937	316·2	6490	6503	6518
10·00	7020	7010	7000	1000	6014	6024	6036
31·62	6727	6796	6874	1585	5923	5956	5994
100·0	6617	6649	6686				

Die Reduktion des chlorierten Adsorbens wurde in der Weise bewerkstelligt, dass die Kohle bei 400° C wiederholter Einwirkung kleinerer Mengen Wasserstoffe (1 bis 2 mm *Hg*) ausgesetzt wurde, solange bis in einer tiefgekühlten Ausfriertasche kein Reaktionsprodukt mehr nachgewiesen werden konnte. Die einzelnen Fraktionen wurden gesammelt und durch Aufnahme der Dampfdruckkurve als Chlorwasserstoff identifiziert. Anschliessend wurde das Adsorbens bei 420° C durch 3tägiges Pumpen mit der Quecksilberpumpe entgast. Die Adsorptionswärmen von Kohlendioxyd an die „reduzierte" Kohle sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. Molare Adsorptionswärmen für Kohlendioxyd an reduzierter chlorierter Kohle bei 10°, 20° und 30° C.

A in Millimolen pro 1 g Kohle.

A	$Q_{10°}$	$Q_{20°}$	$Q_{30°}$
1·99	7458	7274	7063
3·16	7330	7157	6958
10·00	7038	7001	6958

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, zeigt weder die chlorierte noch die reduzierte Kohle irgendwelche Adsorptionsaktivität gegenüber Kohlendioxyd. Darüber hinaus ergibt sich sogar Gleichheit des Adsorptionspotentials für die chlorierte und die reduzierte Kohle. Diese Befunde zeigen, dass es sich bei dem ursprünglichen Produkt (der chlorierten Kohle) in bezug auf die Adsorption von Chlor um eine spezifische Adsorptionsintensität handelt. Wir müssen also annehmen, dass durch die Behandlung von Kohle mit Chlor bei erhöhter Temperatur eine partielle Besetzung der Oberfläche durch eine aktivierte Adsorption eintritt, wobei adsorptionsintensive Stellen auftreten, die sich im Falle einer weitergehenden Belegung der Ober-

fläche (VAN-DER-WAALS-Adsorption) bei niederer Temperatur durch ihr erhöhtes Potential verraten. Wir hätten es also in unserem Falle mit einer Beeinflussung einer VAN-DER-WAALS-Adsorption durch eine vorausgegangene Aktivadsorption zu tun.

Diese Annahme wurde nun gestützt durch Bestimmung des Chlorgehaltes des Adsorbens und eine Oberflächenanalyse durch den Vergleich der A/p-Verhältnisse für die Adsorption von Kohlendioxyd an der chlorierten und der reduzierten Kohle. Sowohl bei einer kurzen als auch bei sehr langer Entgasung der chlorierten Kohle bei 400° C ergab sich der Chlorgehalt stets zu 13·1 ± 0·05 %. Nach der Reduktion sank dieser Wert auf etwa 3·9 % ab und konnte trotz Fortsetzung der Behandlung nur noch unwesentlich vermindert werden.

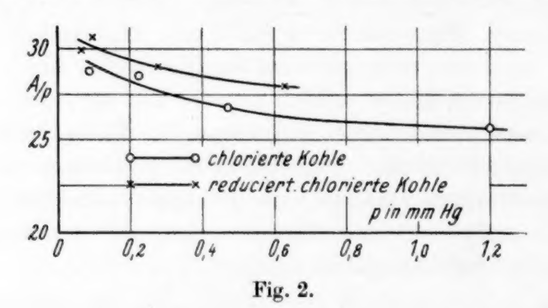


Fig. 2.

Die Veränderung der Oberfläche durch die Reduktion mit Wasserstoff ergibt sich nun aus dem Vergleich der A/p-Werte für Kohlendioxyd für chlorierte Kohle und für die reduzierte Kohle (Fig. 2). Wie ersichtlich, bewirkt die Reduktion eine Vergrösserung der Oberfläche. Wir glauben hierin den Beweis erblicken zu können, dass die an der Kohle bei 400° C aktiv-adsorbierten Chlormengen im wesentlichen an der Oberfläche aufgenommen werden und bei einer anschliessenden Besetzung mit Kohlendioxyd blockierend wirken; die nach der Reduktion noch restlich vorhandenen Chlormengen dürften in das Innere der Kohle gewandert sein und werden von dort weder die Oberflächenverhältnisse beeinflussen können, noch werden sie der reduktiven Behandlung leicht zugänglich sein.

An die Adsorptionsmessungen wurden katalytische Untersuchungen angeschlossen. Diese sollten die gewonnenen Erkenntnisse insofern vertiefen, als verschiedene Kohlepräparate, HENRY-Kohle, sauerstoffaktivierte, chlorierte und erst chlorierte, dann wieder reduzierte Kohle auf Adsorptionsintensität und katalytische Aktivität geprüft wurden,

jedoch nicht nur in bezug auf Chlor, sondern auch gegenüber Wasserstoff, Sauerstoff und Äthylen. Als Beispiele wurden die Knallgasreaktion, die Chlorknallgaskatalyse und die Äthylenhydrierung gewählt. Erwartungsgemäss zeigte sich keinerlei katalytische Wirksamkeit für die sauerstoffaktivierte und die Henry-Kohle bei Temperaturen bis 100° C. Das gleiche Verhalten zeigte die reduzierte chlorierte Kohle. Lediglich bei hoher Temperatur (250° bis 300° C) konnte bei allen drei Kohleproben ein langsames Einsetzen der Chlorknallgasreaktion bemerkt werden. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass dieser Reaktion stets eine Chlorierung der Kohleproben vorausgegangen war. Man findet nämlich bei mehrfacher Wiederholung desselben Versuches bei derselben Temperatur eine stets wachsende Reaktionsgeschwindigkeit. Beobachtet

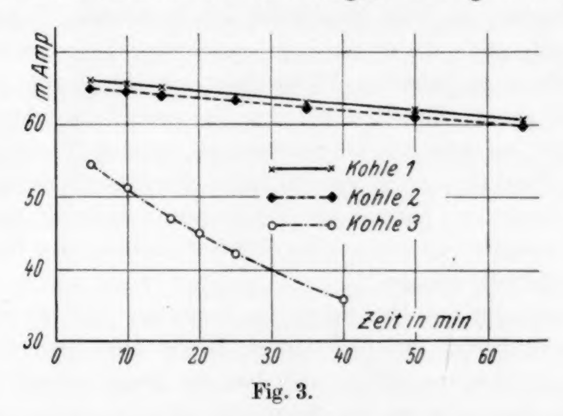


Fig. 3.

man die Reaktion bei gleichmässig gesteigerter Temperatur, so findet man bei Wiederholungen einen tieferen Temperaturwert für den Reaktionseinsatz. Zwischen jedem Versuch wurde das Adsorbens entgast.

Die Untersuchungen an chlorierter Kohle zeigten nun besonders bei Temperaturen von 250° C an aufwärts deutliche Reaktion, allerdings im Falle der Knallgaskatalyse und der Äthylenhydrierung in der Richtung zu gechlorten Produkten; im ersten Falle entstand neben Wasser auch Chlorwasserstoff, während aus einem gleichteiligen Äthylen—Wasserstoff-Gemisch Chlorwasserstoff und gechlorte Kohlenwasserstoffe entstanden, die nicht eingehend untersucht wurden. Von besonderem Interesse war der Verlauf der Chlorknallgasreaktion. In Fig. 3 ist als Beispiel eine Versuchsreihe wiedergegeben, die mit gleichteiligem Wasserstoff—Chlor-Gemisch an Henry-Kohle (Nr. 1), reduzierter (Nr. 2) und chlorierter (Nr. 3) Kohle zum Ablauf

gebracht wurde; die Versuchstemperatur betrug 360° C. Eine Chlorierung der Aktiv- bzw. Henry-Kohle findet bei dieser Temperatur schon sehr schnell statt, so dass die beobachtete geringe Reaktionsgeschwindigkeit (Kurve 1) zum Teil einer Vorchlorierung entsprechen dürfte. Die in Kurve 2 dargestellte, etwa gleiche Geschwindigkeit der Reaktion an der reduzierten Kohle beweist, dass die Entfernung des Chlors aus der Oberfläche durch die Reduktion mit Wasserstoff vollständig gewesen ist. Die durch Reduktion nicht erfasste Chlormenge (3·9%) muss also im Innern des Präparates angenommen werden.

Zur Erläuterung der Figuren sei hinzugefügt, dass der Reaktionsverlauf durch Messung der Wärmeleitfähigkeit verfolgt wurde, als Ordinate sind die Stromstärken in Milliampere aufgetragen, die benötigt wurden, um den Messdraht auf konstanter Temperatur zu halten. Als Messzelle diente ein in schmelzendes Eis getauchtes Gefäss, in dessen Mitte ein blanker Platindraht als Messdraht ausgespannt war. Durch einen Blindversuch war festgestellt worden, dass der Draht, selbst bei höherer Temperatur als sie zur Messung benötigt wurde, die Reaktion nicht beeinflusste. Nach vollständig zu Ende gelaufener Reaktion, konnte das Reaktionsprodukt als reiner Chlorwasserstoff ausgefroren und wieder durch Aufnahme der Dampfdruckkurve identifiziert werden.

Die Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass die beobachtete Adsorptionsintensität der chlorierten Kohle spezifisch ist für eine weitere Adsorption von Chlor, und dass die Reaktionsbeschleunigung der Chlorknallgaskatalyse an chlorierter Kohle damit in direktem Zusammenhang steht.

Herrn Prof. Dr. A. Magnus danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine freundliche Interessenahme während ihrer Durchführung. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung eines Forschungsstipendiums herzlichst gedankt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

31. 5. 1934.

Allgemeine Charakteristik der Volumenänderungen bei Reaktionen in wässerigen Lösungen.

Von

J. J. Saslawski.

(Eingegangen am 9. 5. 34.)

Die Volumenänderung beim Mischen gleicher Volumina wässeriger Lösungen verschiedenartiger, in korrespondierenden Konzentrationen befindlicher Elektrolyte wird experimentell erforscht. Es wird gezeigt, dass eine dabei auftretende Volumenvermehrung einen Beweis für Komplexbildung darstellt.

In einer Reihe von Arbeiten[1]) haben wir darauf hingewiesen, dass einige in Lösung vor sich gehende Reaktionen von äusserst bemerkenswerten Volumenänderungen begleitet sind. So können diese etwa bei der Neutralisation in einzelnen Fällen im Vergleich mit der Summe der Volumina der Ausgangslösungen eine vielprozentige Höhe erreichen. Das lässt sich befriedigend erklären durch die Annahme von Hydratationseffekten an den ganzen Molekülen und Ionen der gelösten Stoffe.

Die auffallenden Volumenänderungen treten jedoch auch in einer Reihe anderer Fälle auf. So beschäftigt sich eine Reihe von Arbeiten mit dem Studium der Volumenänderungen beim Mischen wässeriger Lösungen verschiedener Salze. Am häufigsten wird hierbei die Erscheinung der Kontraktion beobachtet, die bei einem bestimmten Verhältnis der Konzentrationen minimal wird oder sogar gänzlich ausbleibt. Nach BENDER[2]) wollen wir die letzteren Lösungen korrespondierend nennen. Derartige Lösungen liefern also Mischungen, deren physikalische Konstanten nach der einfachen Mischungsregel aus den Konstanten der Einzellösungen ermittelt werden können. TAMMANN[3]) hat jedoch gezeigt, dass, wenn zwei Lösungen in bezug auf ihre Volumina korrespondierend sind, dies keineswegs bedeutet, dass die gleichen Lösungen auch in bezug auf ihre Leitfähigkeit korre-

[1]) SASLAWSKI, J. J., STANDEL, E. G. und TOWAROW, W. W., Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 241; **186** (1930) 171. Eine Reihe von Auszügen aus diesen Arbeiten siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. 5. Aufl. II. Ergänz.-Bd., S. 267 bis 279. [2]) BENDER, C., Wied. Ann. **22** (1884) 179; **31** (1887) 872. [3]) TAMMANN, G., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907.

spondierend sein müssen. Die Ursache für die Korrespondenz ist in beiden Fällen also offenbar nicht die gleiche. Von besonderem Interesse für uns ist das folgende Ergebnis der TAMMANNschen Untersuchungen: „Es werden also beim Mischen gleicher Volumina zweier Salzlösungen immer Kontraktionen, deren Werte für die korrespondierenden Konzentrationen verschwinden, stattfinden. Zu demselben Resultat gelangten auch KREMERS und BENDER durch die Erfahrung."

GERLACH[1]), dem wir ein umfangreiches Material über die Dichte von Lösungen verdanken, hat, augenscheinlich als erster, auch gegenteilige Beobachtungen mitgeteilt: „Nur bei dem Eisen—Kali—Alaun und bei den grünen, nicht kristallisierbaren Modifikationen der Chromalaunlösungen ergab die Berechnung mit aller Bestimmtheit eine geringe Volumenvermehrung. Eine Volumenvermehrung beim Vermischen zweier Salzlösungen ist aber abweichend von den seitherigen Beobachtungen."

Die folgenden interessanten Arbeiten von RIMBACH und WINTGEN[2]) haben nun ganz einwandfrei ergeben, dass Fälle von Ausdehnung beim Vermischen von Lösungen keineswegs vereinzelt auftreten. Diese Autoren haben auch bemerkt, dass eine Ausdehnung von Lösungen bei der Bildung von komplexen Verbindungen auftritt; bei einer Reihe anderer Beobachtungen hat jedoch eine einwandfreie Komplexbildung zu einer nennenswerten Kontraktion geführt. Im Endergebnis gelangten die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass die von ihnen beobachteten Fälle der Abweichung von den Additivitätsgesetzen „keine allgemeinen Schlüsse ziehen lassen". Unseres Erachtens erklären sich jedoch die unbefriedigenden Resultate von RIMBACH und WINTGEN durch die ungeeignete Wahl der Volumina und Konzentrationen der Lösungen. Die Autoren mischten verschiedene Volumina von Lösungen der verschiedensten Konzentration und erhielten natürlich Ergebnisse, die sich zum Vergleich untereinander nicht eigneten.

Im Laufe der letzten Jahre haben wir eine Reihe von Versuchen über die Volumenänderungen beim Vermischen von Lösungen durchgeführt. Im nachstehenden führen wir einige verallgemeinernde Schlüsse aus diesen Arbeiten an.

Im folgenden bedeuten: m = Zahl der Grammole des Stoffes in 1 Liter Lösung; Δv = Zahl der cm^3-Lösung, die an 1000 cm^3 fehlen

---

[1]) GERLACH, G. T., Z. analyt. Ch. **28** (1889) 467. [2]) RIMBACH, E. und WINTGEN, E., Z. physik. Chem. **74** (1910) 233.

(mit dem Vorzeichen —) oder die 1000 cm^3 übersteigen (mit dem Vorzeichen +), wenn 500 cm^3 einer der Ausgangslösungen mit 500 cm^3 einer anderen Ausgangslösung vermischt werden. Während eines Versuches wurde selbstverständlich die Temperatur (gewöhnlich ungefähr 20°) konstant gehalten. Die Untersuchungsmethodik war die gleiche wie bei unseren bereits erwähnten vorhergegangenen Arbeiten.

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird bei der Vermischung von Lösungen verschiedener oder gleichartiger Stoffe mit verschiedener Konzentration Kontraktion beobachtet. Diese Kontraktion ist um so bedeutender, je grösser die Abweichungen in den Konzentrationen der zu mischenden Volumina sind. Z. B. (Versuche 1 bis 4):

1. $MgCl_2$ (4 m) — $NaCl$ (4 m) $\Delta v = -1{\cdot}9$ cm^3
   $MgCl_2$ (4 m) — $NaCl$ (3 m) $\Delta v = -2{\cdot}9$ „
   $MgCl_2$ (4 m) — $NaCl$ (2 m) $\Delta v = -3{\cdot}4$ „
   $MgCl_2$ (4 m) — $NaCl$ (1 m) $\Delta v = -4{\cdot}1$ „
   $MgCl_2$ (4 m) — Wasser $\Delta v = -5{\cdot}7$ „
2. $NaCl$ (4 m) — $LiCl$ (6 m) $\Delta v = -0{\cdot}3$ cm^3
   $NaCl$ (4 m) — $LiCl$ (5 m) $\Delta v = -0{\cdot}2$ „
   $NaCl$ (4 m) — $LiCl$ (4 m) $\Delta v = 0{\cdot}0$ „
   $NaCl$ (4 m) — $LiCl$ (3 m) $\Delta v = -0{\cdot}6$ „
   $NaCl$ (4 m) — $LiCl$ (2 m) $\Delta v = -1{\cdot}1$ „
   $NaCl$ (4 m) — $LiCl$ (1 m) $\Delta v = -1{\cdot}8$ „
3. $NaCl$ (3 m) — $NaCl$ (0·5 m) $\Delta v = -1{\cdot}2$ cm^3
4. KCl (3 m) — KCl (0·5 m) $\Delta v = -1{\cdot}1$ cm^3

Wenn bei der Vermischung von Lösungen die Möglichkeit einer chemischen Wechselwirkung (Komplexbildung oder wechselseitiger Austausch) ausgeschlossen ist, so wird bei einem bestimmten und meist sehr einfachen molekularen Verhältnis der Konzentrationen die Kontraktion sehr klein oder gleich Null (Versuche 5 bis 20).

5. $NaCl$ (2 m) — $LiCl$ (2 m) $\Delta v = 0{\cdot}0$ cm^3
6. $NaCl$ (2 m) — NH_4Cl (2 m) $\Delta v = -0{\cdot}1$ cm^3
7. $NaCl$ (1 m) — KCl (1 m) $\Delta v = 0{\cdot}0$ cm^3
   $NaCl$ (2 m) — KCl (2 m) $\Delta v = -0{\cdot}1$ „
   $NaCl$ (3 m) — KCl (3 m) $\Delta v = -0{\cdot}2$ „
8. $NaCl$ (2 m) — $BaCl_2$ (1 m) $\Delta v = -0{\cdot}2$ cm^3
9. $NaCl$ (3·9 m) — $CaCl_2$ (3·9 m) $\Delta v = -2{\cdot}7$ cm^3
   $NaCl$ (3·9 m) — $CaCl_2$ (1·95 m) $\Delta v = -0{\cdot}3$ „

10. $NaCl$ (3·9 m)	$-MgCl_2$ (1·95 m)	$\Delta v = -0·3$ cm³
11. KCl (3 m)	$-BaCl_2$ (1·5 m)	$\Delta v = -0·9$ cm³
12. $CaCl_2$ (2 m)	$-MgCl_2$ (2 m)	$\Delta v = 0·0$ cm³

13. Die Untersuchungen von COSTASCHESCU und APOSTOI[1]), sowie die von DUBISAY[2]) haben für das System $K_2SO_4-MgSO_4$ das Vorhandensein einer Komplexbildung ergeben. Spätere Arbeiten von PATTERSON und DUCKETT[3]) stellen dagegen jegliche Art chemischer Wirkung in Abrede. Unsere Versuche haben ergeben:

Na_2SO_4 (2 m)	$-MgSO_4$ (2 m)	$\Delta v = +0·3$ cm³
Na_2SO_4 (0·75 m)	$-MgSO_4$ (0·75 m)	$\Delta v = +0·1$,,
Na_2SO_4 (2 m)	$-MgSO_4$ (1 m)	$\Delta v = -1·0$,,
Na_2SO_4 (0·75 m)	$-MgSO_4$ (0·375 m)	$\Delta v = -0·1$,,

14. RAOULT[4]), TORRANCE und KNIGHT[5]) haben für das System $K_2SO_4-CuSO_4$ das völlige Fehlen einer Komplexbildung festgestellt. Wir haben gefunden:

	K_2SO_4 (0·2 m)	$-CuSO_4$ (0·2 m)	$\Delta v = -0·1$ cm³
	K_2SO_4 (0·62 m)	$-CuSO_4$ (0·62 m)	$\Delta v = +0·1$,,
15.	K_2SO_4 (0·4 m)	$-(NH_4)_2SO_4$ (0·4 m)	$\Delta v = +0·1$ cm³
	K_2SO_4 (0·3 m)	$-(NH_4)_2SO_4$ (0·3 m)	$\Delta v = 0·0$,,
16.	K_2SO_4 (0·25 m)	$-Al_2(SO_4)_3$ (0·25 m)	$\Delta v = 0·0$ cm³
17.	KNO_3 (0·4 m)	$-Ba(NO_3)_2$ (0·2 m)	$\Delta v = +0·1$ cm³
18.	$AgNO_3$ (1 m)	$-LiNO_3$ (1 m)	$\Delta v = 0·0$ cm³
19.	$MgCl_2$ (4·8 m)	$-FeCl_3$ (4·8 m)	$\Delta v = -0·1$ cm³
20.	H_2SO_4 (1 m)	$-HNO_3$ (2 m)	$\Delta v = 0·0$ cm³

Bisher haben wir uns auf jene Fälle beschränkt, bei denen eine Reaktion zwischen den zu vermischenden gelösten Stoffen ausgeschlossen war oder möglicherweise äusserst schwach auftrat. Weiter (Versuche 21 bis 27) bringen wir einige Beobachtungen, bei denen eine Komplexbildung unzweifelhaft stattfand.

Es kann angenommen werden, dass die einzelnen Ionen, wenn sie eine mehr oder minder beständige Assoziationsverbindung eingehen, in dieser neuen Lage ihre früheren Hydrathäutchen nicht mehr beibehalten und in der Regel ihre Verbindung mit dem Lösungsmittel

[1]) COSTASCHESCU, N. und APOSTOI, T., Chem. Zbl. **1912**, II, 1948. [2]) DUBRISAY, R., Ann. Chim. (9) **17** (1922) 222. [3]) PATTERSON, W. H. und DUCKETT, J., J. chem. Soc. London **127** (1925) 624. [4]) RAOULT, F. M., C. R. Acad. Sci. Paris **99** (1884) 914. [5]) TORRANCE, D. M. und KNIGHT, N., Chem. News **117** (1918) 270.

lockern[1]). Dieser Umstand führt dazu, dass das Endvolumen grösser wird als die Summe der Teilvolumina.

21. SANDONNINI[2]), PATTERSON und DUCKETT[3]), BOURION und ROUYER[4]) haben mit Hilfe der Methoden der Leitfähigkeit, Ebullioskopie und anderer zweifellosen Komplex für das Paar $KJ-CdJ_2$ festgestellt. Wir haben gefunden:

KJ (3·8 m) $-CdJ_2$ (1·9 m) $\Delta v = +10{\cdot}2$ cm³.

22. ROUYER[5]) hat in der Lösung $NaCl-ZnCl_2$ das Vorhandensein eines Komplexes festgestellt. TITOW[6]) hat beobachtet:

$NaCl$ (5 m) $-ZnCl_2$ (5 m) $\Delta v = +9{\cdot}5$ cm³.

Hierbei entspricht der Komplex vermutlich der Formel Na_2ZnCl_4, da sich bei der Vermischung von 670 cm³ $NaCl$ (5 m) und 330 cm³ $ZnCl_2$ (5 m) für $\Delta v = +12{\cdot}3$ cm³ ergibt.

23. Bei der Vermischung von Lösungen von Cadmiumchlorid und Kaliumchlorid geht ein Teil der Ionen zweifellos Komplexverbindungen ein. Wir haben beobachtet:

KCN (4 m) $-CdCl_2$ (1 m) $\Delta v = +11{\cdot}4$ cm³.

24. In analoger Weise verläuft auch die Reaktion zwischen $AgNO_3$ und KCN unter zweifelloser Komplexbildung. Nach den Beobachtungen von RIMBACH und WINTGEN[7]) wird diese Reaktion von einer bedeutenden Ausdehnung begleitet.

25. Der Komplex K_2ZnCl_4 ist in den Lösungen von ROUYER[5]) bestätigt worden. Wir haben gefunden:

KCl (3·3 m) $-ZnCl_2$ (3·3 m) $\Delta v = +5{\cdot}9$ cm³.

26. SANDONNINI[2]), ROUYER[5]) und viele andere haben in der Lösung den Komplex $NaHgCl_3$ und möglicherweise auch Na_2HgCl_4 festgestellt. Nach unseren Versuchen:

$NaCl$ (0·25 m) $-HgCl_2$ (0·125 m) $\Delta v = +0{\cdot}6$ cm³.

27. Der Bildung von Kaliumbichromat entspricht gleichfalls eine stark bemerkbare Ausdehnung:

K_2CrO_4 (0·5 m) $-CrO_3$ (0·5 m) $\Delta v = +5{\cdot}7$ cm³.

---

[1]) Vgl. ULICH und BIRR, Z. angew. Ch. **41** (1928) 443. FROMHERZ, H., Z. Elektrochem. **37** (1930) 553. [2]) SANDONNINI, C., Gazz. chim. Ital. **46** II (1917) 205. [3]) PATTERSON, W. H. und DUCKETT, J., J. chem. Soc. London **127** (1925) 624. [4]) BOURION, F. und ROUYER, E., Ann. Chim. (10) **10** (1928) 182. [5]) ROUYER, E., Ann. Chim. **13** (1930) 423. [6]) TITOW, Private Mitteilung. [7]) RIMBACH, E. und WINTGEN, E., Z. physik. Chem. **74** (1910) 233.

Im engsten Zusammenhange mit den Erscheinungen der Komplexbildung stehen endlich auch die Fälle der Bildung von sauren und basischen Salzen. Schon Wi. Ostwald[1]) hat beobachtet, dass mehrbasische Salze in Mischungen mit Lösungen mittlerer Salze der gleichen Säuren saure Salze ergeben, und zwar unter merkbarer Vergrösserung des Volumens. Wir halten es für möglich, dass diese Beobachtung auf sämtliche Fälle der Bildung von basischen und sauren Salzen in der Lösung ausgedehnt werden kann: Wenn bei der Vermischung von Lösungen korrespondierender Konzentration eines mittleren Salzes und einer entsprechenden Säure (oder Base) eine Ausdehnung beobachtet wird, so deutet dies auf die Bildung eines sauren (basischen) Salzes hin; das Auftreten einer Kontraktion hingegen weist auf das Fehlen einer chemischen Wechselwirkung hin. Die nachfolgenden Daten (Versuche 28 bis 31) bestätigen die letztere These.

28. Schwefelsaure Salze der Alkalimetalle geben bei Vermischung mit Alkalilösungen keine basischen Salze. Daher ist in diesem Falle eine Ausdehnung nicht zu erwarten.

Na_2SO_4 (0·5 *m*) $-NaOH$ (1 *m*) $\Delta v = 0·0$ cm³.

29. In Schwefelsäure jedoch ergeben schwefelsaure Salze bekanntlich saure Salze. Dementsprechend müssen wir hier eine Ausdehnung erwarten. Unsere Voraussetzungen bestätigt der Versuch:

Na_2SO_4	(1 *m*)	$-H_2SO_4$ (1 *m*)	$\Delta v = +3·3$ cm³
$(NH_4)_2SO_4$	(1 *m*)	$-H_2SO_4$ (1 *m*)	$\Delta v = +2·7$,,
$MgSO_4$	(1 *m*)	$-H_2SO_4$ (1 *m*)	$\Delta v = +2·1$,,
$ZnSO_4$	(1 *m*)	$-H_2SO_4$ (1 *m*)	$\Delta v = +1·5$,,
$CuSO_4$	(1 *m*)	$-H_2SO_4$ (1 *m*)	$\Delta v = +1·2$,,

Diese Ergebnisse erscheinen uns beachtenswert. Es ist höchst wahrscheinlich, dass umgekehrt die Dissoziation der sich hier ergebenden sauren Salze genau parallel mit dem Sinken der Werte für Δv ansteigt.

30. Für Natriumchlorid kann die Bildung saurer oder basischer Salze in wässeriger Lösung kaum vorausgesetzt werden. In diesem Falle zeigt der Versuch nicht die geringste Volumenänderung.

$NaCl$ (1 *m*)	$-NaOH$	(1 *m*)	$\Delta v = +0·1$ cm³
$NaCl$ (1 *m*)	$-HCl$	(1 *m*)	$\Delta v =$ 0·0 ,,

[1]) Ostwald, Wi., J. prakt. Chem. **18** (1878) 364.

31. Hingegen gibt Zinkchlorid mit der gleichen einbasischen Salzsäure die wohlbekannten sauren Salze (Komplexe). Dies drückt sich in einer scharfen Zunahme des Volumens der Mischung aus:

$$ZnCl_2\ (3{\cdot}5\ m)\ -HCl\ (7\ m)\quad \Delta v = +20{\cdot}0\ \mathrm{cm}^3.$$

Die dem vorliegenden Artikel gezogenen Grenzen bedingen, dass wir uns auf das angeführte Material beschränken müssen. Wir hoffen jedoch, in weiteren Arbeiten die hier niedergelegten Thesen eingehender und systematischer entwickeln und damit zeigen zu können, dass für die Erforschung von Lösungen die volumetrische Methode von gleichem Nutzen ist, wie die übrigen Hauptmethoden der physikalisch-chemischen Analyse.

Schlussfolgerungen.

1. Bei der Vermischung gleicher Volumina von Salz-, Säure- und anderen Lösungen wird in der Regel, wenn sie nicht gleiche molekulare Konzentrationen besitzen, eine Kontraktion beobachtet.

2. Diese Kontraktion wird eine minimale oder kann sogar in Ausdehnung übergehen bei einem bestimmten, meist ganz einfachen Verhältnis der molekularen Konzentrationen der Ausgangslösungen (korrespondierende Konzentrationen).

3. Ausdehnung bei Vermischung von Lösungen ist ein eindeutiges Anzeichen einer Komplexbildung.

5. Aus dem Vorhandensein oder Fehlen einer Ausdehnung von Salzlösungen und korrespondierenden Säuren (Basen) kann auf das Vorhandensein oder Fehlen von sauren (basischen) Salzen in der Endlösung geschlossen werden.

U.d.S.S.R. Iwanowo-Oblastnoi (früher Iwanowo-Wosnessensk), Laboratorium für anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Institutes.

Physikalische Eigenschaften des Vinylbromids.

Von

W. Mehl.

(Eingegangen am 11. 6. 34.)

Es werden die Sättigungsdrucke des Stoffes zwischen −66 und +12° C gemessen, ferner wird die latente Verdampfungswärme berechnet und ein Messwert der spezifischen Wärme der Flüssigkeit mitgeteilt.

Die Verwendung von Vinylbromid als Kältemittel lässt die genauere Kenntnis seiner Stoffeigenschaften, insbesondere der Sättigungsdrucklinie, Verdampfungswärme und spezifischen Wärme wünschenswert erscheinen. Aus diesem Grunde wurden die genannten Grössen nach früher mitgeteilten Methoden gemessen bzw. berechnet.

Zur Reinigung der Substanz und zur Dampfdruckmessung bediente man sich einer unlängst ausführlich beschriebenen Apparatur und Arbeitsweise[1]). Das in fast reinem Zustand von der Chemischen Forschungsgesellschaft m. b. H., München, erhaltene Vinylbromid wurde dabei zunächst dampfförmig über Ätznatronschuppen geleitet und anschliessend in der Hochvakuumapparatur mehrfach fraktioniert kondensiert. Der Fraktioniervorgang wurde solange wiederholt, bis der Sättigungsdruck bei 0° C in mehreren aufeinanderfolgenden Mittelfraktionen unverändert blieb und eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Dumasschen Methode 106·2 (ber. 106·9) ergab. Mit Rücksicht auf die grosse Lichtzersetzlichkeit der Substanz wurde sie nach Möglichkeit im Dunkeln aufbewahrt und vor allen Messungen frisch fraktioniert.

Die beobachteten Sättigungsdrucke liessen sich durch die empirische Beziehung darstellen

$$\log p = 7{\cdot}4985 - \frac{1368{\cdot}1}{T} + 0{\cdot}0004211\, T,$$

worin p in mm Hg und T in °K gemessen ist. In der beigefügten Tabelle ist eine Reihe beobachteter Werte den mit obiger Gleichung berechneten gegenübergestellt, wobei sich im Rahmen der Messgenauigkeit gute

[1]) Mehl, W., Beihefte zur Z. ges. Kälteind. **1933**, Reihe 1, H. 3. Vgl. auch Pohland, E. und Mehl, W., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 48. Bezüglich aller Einzelheiten apparativer und messtechnischer Natur darf auf diese Veröffentlichungen verwiesen werden.

Übereinstimmung ergibt. Als normalen Siedepunkt, den TIMMERMANS[1]) zu 15·8° angibt, erhält man 15·6° C.

Nach CLAUSIUS-CLAPEYRON ergibt sich aus dem Temperaturgang des Sättigungsdruckes beim normalen Siedepunkt die Verdampfungswärme $\lambda = 6200$ cal/Mol und mithin die TROUTON-Konstante 21·5. Die spezifische Wärme des flüssigen Vinylbromids wurde schliesslich nach einer vom Verfasser an anderer Stelle[2]) beschriebenen calorimetrischen Methode zu

$$C_p = 25{\cdot}8 \text{ cal/Mol, °C} \pm 2\,\%$$

bei 15° C ermittelt.

Temperatur		Druck mm Hg	
°C	°K	beob.	ber.
−66	207	9·5	9·54
−53·5	219·6	23·2	22·9
−43·0	230·1	44·1	45·0
−29·5	243·6	97·0	96·5
−21·0	252·1	150·2	149·8
−10·5	262·6	248·9	250·7
± 0·0	273·1	402·1	401·8
+ 5·2	278·3	501·0	501·0
+ 7·8	280·9	560·9	558·1
+10·0	283·1	610·5	609·4
+11·9	285·0	657·4	657·5

[1]) TIMMERMANS, J., Bull. Soc. chim. Belgique **27** (1913) 334. Weitere Siedepunktsangaben siehe LWOW, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **11** (1878) 1259; ANSCHÜTZ, R., Liebigs Ann. Chem. **221** (1883) 141 und JUVALA, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1989. [2]) MEHL, W., Chem. Fabrik **7** (1934) 240.

Karlsruhe, Kältetechnisches Institut der Technischen Hochschule.
Mai 1934.

Bücherschau.

Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik, von A. v. Engel und M. Steenbeck. I. Band: Grundgesetze. Mit 122 Textabbildungen, VII und 248 Seiten in gr. 8⁰. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 24.—, geb. M. 25.50.

Das Buch wendet sich hauptsächlich an Physiker und Ingenieure, die als Forscher und Entwickler auf dem an Umfang und Bedeutung schnell wachsenden Gebiet der Gasentladungstechnik arbeiten. Es will ihnen, ohne Belastung mit allzuweit gehenden Ableitungen und unter Verzicht auf gewisse unanschauliche Methoden der modernen theoretischen Physik, jedoch in wissenschaftlicher Strenge die verwerteten Erscheinungen nach ihren Ursachen und Zusammenhängen auf der Grundlage der atomphysikalischen Betrachtungsweise klarmachen und ihnen darüber hinaus vor allem die quantitativen Daten geben, deren der technische Physiker bedarf, teils, um die Abstufung der messbaren Effekte und die aus ihr folgende Streuung der äusseren Erscheinungen zu begreifen, vor allem aber als Handwerkszeug, um die Grössenordnung der gewollten Wirkungen auf Grund solcher zahlenmässigen Unterlagen möglichst exakt vorhersagen zu können. In der zu diesem Zwecke zusammengetragenen Fülle von übersichtlichen und zweckmässig geordneten Tabellen und von anschaulichen Diagrammen zeigt sich die erfreulichste Seite des Buches. Mit Recht weisen die Verfasser im Vorwort darauf hin, dass diese Unterlagen auch für den reinen Physiker von Wert sind.

Ein sehr glücklicher und konsequent durchgeführter Gedanke ist ferner die wiederholte Anschaulichmachung der Verknüpfung zwischen der Gasentladung, deren elektrische Quantenträger sich im Verhältnis zur elektromagnetischen Welle langsam bewegen, und dem im äusseren Schliessungskreise im Sinne Maxwells fliessenden Leiterstrom. Der Referent weiss aus Erfahrung, welche Schwierigkeiten die Vorstellung dieser Zusammenhänge meist nicht nur dem Ingenieur bereitet, sondern selbst dem atomphysikalisch und quantentheoretisch geschulten Physiker. Es dürfte in Büchern dieser Art das erstemal sein, dass solche veranschaulichenden Einstreuungen systematisch gebracht werden. Die elektrodynamische Verknüpfung von Teilchenentladung und äusserer metallischer Strombahn hätte nützlicherweise noch auf Strecken mit mehr als zwei Elektroden (z. B. Röhren mit Steuergitter) ausgedehnt werden können, ohne den Rahmen, der durch die Behandlung der Grundgesetze gegeben ist, zu überschreiten. Denn gerade für solche Systeme dürfte die Darlegung der Verkettung des Elektrizitätstransportes mit dem Ausgleichsvorgang in den äusseren Leiterschleifen geeignet sein, den physikalischen Tiefblick zu fördern und Fingerzeige zu geben, wie z. B. der Durchgriff einer Dreielektrodenröhre anders als auf der bisherigen elektrostatischen Grundlage begrifflich geklärt werden könnte.

Als Beispiele weiterer glücklicher Griffe der Verfasser seien nur einige Punkte angeführt: die überall, wo es als nötig empfunden wird, gebrachte Berücksichtigung des Einflusses von Magnetfeldern auf die Bewegung der Träger im Gasraume, die Einbeziehung von hochfrequenten äusseren Wechselfeldern, die kurze Darstellung der neuerdings wichtig gewordenen Plasmaschwingungen. Auffallend ist dagegen

die Vernachlässigung der spektroskopischen und der Leuchterscheinungen. Jedoch kann ein endgültiges Urteil in dieser Frage vor der Würdigung des II. Bandes nicht gefällt werden, da mancherlei Gesichtspunkte dafür sprechen, die spektralen Phänomene, z. B. im Zusammenhang mit den beleuchtungstechnisch verwertbaren Wirkungen, erst bei den technischen Anwendungen zu bringen. Ein ähnlicher Massstab dürfte anzuwenden sein für die Beurteilung des Fehlens von Literaturangaben (abgesehen von den vorhandenen Quellenhinweisen, die sich auf die Abbildungen und Tabellen beziehen). Die Nachholung haben die Verfasser für den II. Band versprochen.

In der Gleichung (205) auf S. 155 sollte in der Klammer rechts ein Minuszeichen stehen. Die weitere Rechnung ist richtig durchgeführt. Sollte es sich nicht um einen Druckfehler handeln, so läge hier ein zweifelhafter Formalismus vor.

Die Einteilung des I. Bandes ist: Kapitel 1: Erzeugung von Ladungsträgern; Kapitel 2: Bewegung von Ladungsträgern; Kapitel 3: Vernichtung von Ladungsträgern. Hiervon nimmt Kapitel 1 mehr als die Hälfte des Buchumfanges ein. Es ist auch sachlich gesehen wohl der raumbeanspruchendste Teil des Ganzen. In Kapitel 2 ist besonders übersichtlich und glücklich die Trägerdiffusion in feldfreien und in felderfüllten Gasräumen behandelt.

Zusammenfassend kann man das vom Verlage mit der gewohnten Sorgfalt und Freigebigkeit ausgestattete Buch als eine bei der heutigen Zukunftsperspektive der Gasentladungstechnik notwendige und daher warm zu begrüssende Erscheinung ansehen. Es bildet für den Leserkreis, für den es eigens bestimmt wurde, wohl das beste geistige Rüstzeug, das heute verfügbar ist. Man darf deshalb der Auswertung des II. Bandes mit Interesse entgegensehen. *Fritz Schröter.*

Traité de Biocolloidologie, Bd. III: Phénomènes Colloidaux von W. Kopaczewski. VIII und 590 Seiten. Gauthier-Villard, Paris 1932.

Dieser Band bezweckt, „die kolloiden Erscheinungen zu beschreiben und zu verstehen". Verfasser gehört zu den Autoren, die die Kolloidchemie als eine möglichst selbständige Wissenschaft aufzufassen versuchen, in der Chemie und physikalische Chemie nur als Hilfswissenschaften in beschränkter Weise zugelassen werden. Es ist wohl fast unvermeidlich, dass eine solche Auffassung den Autor in einen gewissen Gegensatz zur heutigen Entwicklung der Kolloidchemie hineindrängt. Dies äussert sich meist nicht in direkter Polemik, ist aber überall im Text spürbar, und zwar besonders an den Dingen, die nicht angeführt sind.

In der Einleitung steht „cette reactivité (nämlich der Kolloidteilchen) n'est pas de l'affinité chimique". Es wird aber nicht auf die Untersuchungen der Zsigmondyschen Schule u. a. über den chemischen Aufbau der hydrophoben Sole eingegangen. Auch die mannigfachen Arbeiten der letzten Zeit über die Grösse und den Bau der Kolloidteilchen werden fast vollständig übergangen. Weder findet die Ultrazentrifuge Svedbergs Erwähnung, noch die röntgenographische Methode, noch die synthetischen hochmolekularen Stoffe der Staudingerschen Schule.

Dagegen wird ein ausführlicher Überblick über die Erscheinungen gegeben, die mit der Stabilität von Solen und Gelen zusammenhängen. Es wird hier versucht, alle Vorgänge als ein „Zusammenspiel kapillarer und elektrischer Erscheinungen" zu deuten. Leider besteht aber fast nirgends das Bedürfnis, die einfachen Fälle von

den komplizierteren zu sondern. Z. B. behandelt der Abschnitt über das Pufferungsvermögen der Sole fast nur Versuche in einem so komplizierten System wie Serum, während die zahlreichen Untersuchungen in Eiweisslösungen fast vollständig übergangen werden. So kommt auch der Verfasser zu dem Ergebnis, „le point isoélectrique ne signifie absolument rien", mit der Begründung, dass Flockungsversuche mehrere Minima der Stabilität ergeben.

In dem Abschnitt über Elektrophorese wird leider der Eindruck erweckt, als ob die grundlegenden Gleichungen über die elektrische Doppelschicht von SMOLUCHOWSKI statt von HELMHOLTZ stammen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zwar in einigen Abschnitten über das darin behandelte Teilgebiet ein guter qualitativer Überblick gegeben wird, dass das Buch aber im ganzen genommen dem Leser kein vollständiges Bild vom gegenwärtigen Stand der Kolloidchemie vermittelt. *G. V. Schulz.*

Thermostatica. Von J. E. VERSCHAFFELT. 472 Seiten mit 130 Figuren im Text. „De Sikkel", Antwerpen. P. Noordhoff N. V., Groningen-Batavia 1933. Preis brosch. 13.25, geb. 14.— holl. Gulden.

Unter Thermostatik versteht der bekannte Verfasser die Lehre der Gleichgewichte bei den Zustandsveränderungen der Materie. Sie bildet einen Teil der Thermodynamik unter Ausschluss der Vorgänge, die mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen, also der ganzen technischen Thermodynamik. Das Buch ist aus Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Gent entstanden, doch sind die dort behandelten Probleme bei der Abfassung des Werkes nach der Chemie hin stark erweitert worden, so dass gerade der Physikochemiker Nutzen davon haben kann.

Die Einteilung des Stoffes ist die übliche. Nach einem Kapitel über die Zustandsveränderungen der Materie werden die zwei Hauptsätze behandelt. Freie Energie und thermodynamisches Potential werden besprochen und angewandt. Den nichtumkehrbaren Prozessen ist ein besonderes Kapitel gewidmet. Die zwei Schlusskapitel endlich behandeln physikalische und chemische Gleichgewichte. Der Wärmesatz von NERNST wird nicht gesondert behandelt, sondern seine Besprechung an zahlreichen Stellen eingestreut. Der Verfasser scheint diesem Satze noch etwas skeptisch gegenüberzustehen; denn er untersucht immer wieder, ob sich die daraus gezogenen Folgerungen mit der Erfahrung vereinbaren lassen. Hierher gehören z. B. die Entartung der Gase und das Nullwerden der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung, der Magnetisierung und der EMK galvanischer Elemente in der Nähe des absoluten Nullpunktes, sowie die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Zu einer vollen Bejahung des Wärmesatzes gelangt er zwar nicht, da er sich ganz am Ende des Buches zu der Frage, ob am absoluten Nullpunkte chemische Reaktionen ohne Entropieveränderung verlaufen, nur ganz vorsichtig dahin äussert, dass nach den vorliegenden Beobachtungen dies wirklich der Fall zu sein scheine. Doch legt er offenbar den Fällen, die dem Wärmesatze vorläufig noch zu widersprechen scheinen, wie etwa der Tatsache, dass die Magnetisierung des Gadoliniumsulfats bis zu den tiefsten Beobachtungstemperaturen noch der Formel von LANGEVIN folgt, keine Beweiskraft gegen den Wärmesatz bei, weil die Abweichungen ja bei noch tieferen Temperaturen einsetzen können.

Die Ableitungen der Hauptsätze und der wichtigsten Grundformeln sind möglichst knapp gehalten, zeichnen sich aber im allgemeinen durch grosse Klarheit und

Einfachheit aus. Für den thermodynamisch wenig Geübten wäre vielleicht an manchen Stellen eine etwas grössere Ausführlichkeit oder wenigstens eine Rückverweisung auf frühere Ableitungen angenehm. So benötigt man z. B. für den Übergang von Gl. 187, $F = U - TS$, auf Gl. 188, $dF = -SdT - pdv$, die erst eine Seite weiter gebrachte Gl. 193, $dU = TdS - pdv$, an die nur der etwas Erfahrene sofort denken wird. Derartige kleine Unterlassungen sind um so entschuldbarer, als der Verfasser offenkundig den Hauptwert auf die Anwendungen der Thermodynamik legt, die allgemeinen Ableitungen wohl nur der Vollständigkeit wegen bringt und ihnen wegen des grossen Umfanges des Buches nur wenig Platz einräumen kann. Die Anwendungen bringt er dafür in einer selten gebotenen Fülle und sucht sie durch zahlreiche graphische Darstellungen zu veranschaulichen. Kaum ein interessantes Problem dürfte unerwähnt geblieben sein. Selbst Erscheinungen wie Ferromagnetismus, Piezoelektrizität, Pyroelektrizität und Elektrostriktion, sowie die elektrokapillaren Vorgänge, um nur einige Beispiele zu nennen, erfahren ihre thermodynamische Behandlung. Durch diese Reichhaltigkeit wird das Werk vor allem dem Lehrer und Forscher ein wertvolles Hilfsmittel sein. Aber auch der vorgeschrittene Student kann es gut zum Studium benutzen. Die holländische Sprache bietet dem deutschen Leser, der sich auch ohne Benutzung des Lexikons leicht hineinfindet, keine nennenswerten Schwierigkeiten. *A. Magnus.*

Die Kältemaschinen und ihre thermodynamischen Grundlagen, von M. Krause. 138 Seiten mit 71 Abbildungen im Text. Sammlung Göschen, Nr. 1058. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1932. Preis geb. M. 1.62.

Wie in allen Büchern der Sammlung Göschen sucht der Verfasser in knappster Darstellungsform einen möglichst vollständigen Überblick über das gestellte Thema zu geben, das im vorliegenden Falle beschränkt ist auf Kältemaschinen, die im Kreisprozess ohne Verschleiss des Kühlmittels arbeiten. Auch Luftverflüssigungsmaschinen gehören nicht hierher. Zum Verständnis der auf den ersten 23 Seiten gegebenen thermodynamischen Grundlagen sind einige Vorkenntnisse erforderlich, wie sie z. B. Band 242 derselben Sammlung vermittelt. Darstellungen der wichtigsten Diagramme ($p-v$, $T-s$, $p-i$) sowie zwei durchgerechnete Zahlenbeispiele erleichtern das Verständnis. Der nächste, umfangreichste Abschnitt behandelt unter Abbildung von Schnitten und Diagrammen die eigentlichen Kältemaschinen zunächst rein schematisch mit besonderer Berücksichtigung ihrer Wirtschaftlichkeit, dann unter Angabe bestimmter Bauformen wieder mit zahlreichen Abbildungen. Auch hier sind zur Veranschaulichung einige durchgerechnete Zahlenbeispiele angegeben. Die dafür benötigten Zahlen sind den Diagrammen im ersten Abschnitt oder den am Ende des Buches angefügten Tabellen zu entnehmen. Die statt mit Kondensation eines Dampfes mit seiner Lösung in einer Flüssigkeit oder seiner Adsorption an einem festen Körper arbeitenden Maschinen werden in zwei kurzen Abschnitten gesondert besprochen. Den Schluss bilden einige industrielle Anwendungen, aus denen hier die Eisgewinnung sowie die Kühlung von Lebensmitteln (Fleisch und Fische) und von Flüssigkeiten (Bier) willkürlich herausgegriffen werden mögen. Das Büchlein, das trotz seinem geringen Umfange viel wissenswertes enthält, kann jedem, der sich über Kältetechnik informieren will, empfohlen werden.

A. Magnus.

The Kinetics of Reactions in Solution von E. A. MOELWYN-HUGHES. 313 Seiten mit 13 Figuren und 84 Tabellen im Text. The Clarendon Press, Oxford 1933. Preis geb. 15.— sh.

Dieses schöne Buch des jungen Oxforder Forschers räumt mit einem merkwürdigen Zustand in der Reaktionskinetik auf: Es existiert ein in den klassischen Zeiten von VAN T' HOFF, ARRHENIUS usw. begründetes, seither ungeheuer erweitertes, aber meist unsystematisches Material von Geschwindigkeitsbeobachtungen, die vorwiegend in Lösung gemacht worden sind. Die theoretische Entwicklung der heutigen Kinetik hat sich dagegen vorwiegend an den Gasreaktionen als Grundlage vollzogen, auf Grund von Beobachtungen, die erst in unserem Jahrhundert, zuerst durch BODENSTEIN, und vorwiegend in direktem Anschluss an die theoretischen Fragestellungen gesammelt worden sind. Aber ein Anschluss beider Wissensgebiete aneinander, etwa eine Anwendung der fundierten Theorie der Gasreaktionen auf das viel grössere Material der Lösungsreaktionen, liegt bisher noch kaum vor. Die Frage nach der absoluten Geschwindigkeit einer Lösungsreaktion ist nur sehr selten gestellt worden, und für diese Frage gehören die eigenen Arbeiten des Verfassers zu den wertvollsten Beiträgen. So hat er es jetzt unternommen, die Lücke zu schliessen, und das ist ihm, soweit es der heutige Stand des Wissens erlaubt, vollkommen gelungen. Sein Buch dürfte auf dem Gebiet der Lösungen dieselbe Rolle spielen, wie die Kinetik HINSHELWOODS, mit der es auch in der Darstellung viel Ähnlichkeit hat, auf dem der Gase.

Der Grundgedanke, der Leithypothese und Endzweck des Ganzen ist, besteht in der Anwendung der einfachen gaskinetischen Stosstheorie auf die Reaktionen in Lösung, und alle anderweitigen Betrachtungen, wie die der Aktivierungswärmen, der Ionenaktivitäten usw., sind bei aller Exaktheit der Durchführung immer Mittel zu dem Ziel, die beobachteten Absolutgeschwindigkeiten mit der Stosstheorie zu vergleichen. Es wird zugegeben, dass dies durchaus nicht durchgängig gelingt, aber mit Recht wird auch betont, dass durch dies Vorgehen in eine ganze Schar von verschiedenartigen Erscheinungen ein vernünftiger Zusammenhang gebracht wird und daher die Arbeitshypothese die „pragmatische Probe bestanden" hat. Zum mindesten als zusammenfassendes und ordnendes Prinzip ist der Wert der Hypothese für den Leser ganz überraschend, aber Referent möchte auch der Ansicht Ausdruck verleihen, dass trotz der vielleicht zunächst verwirrenden Zahl der Abweichungen nach dem hier gesammelten Material die Hypothese auch die logische Probe bestanden hat; wenigstens insofern, als nicht mehr ihr Ersatz durch eine andere, sondern nur noch ihre Abänderungen und Korrekturen zur Debatte stehen.

Eine Kapitelübersicht möge den Geist des Buches erkennbar machen:

I. Die Stosstheorie.
II. Die ARRHENIUSsche Gleichung.
III. Ein Vergleich der Kinetik von Reaktionen in der Gasphase und in Lösung.
IV. Bimolekulare Reaktionen.
V. Gleichgewichte.
VI. Monomolekulare Reaktionen.
VII. Ionenreaktionen.
VIII. Katalysierte Reaktionen.
IX. Heterogene Reaktionen.

Das Hauptverdienst des Verfassers ist wohl, dass aus dem ganzen Wust von Beobachtungen hier einmal die stichhaltigen und quantitativ auswertbaren in sehr fleissiger Arbeit ausgewählt und so übersichtlich wie noch nirgends zusammengestellt worden sind (84 Tabellen, etwa 500 Autorennamen!). Wer aus eigener Erfahrung die Schwierigkeiten eines solchen Beginnens gerade auf diesem Gebiete kennt, wird die hier geleistete hochverdienstliche Arbeit besonders würdigen. Ebenso wertvoll ist die Eingliederung dieses Materials unter Gesichtspunkte von bleibender Bedeutung. Dabei ist überall eine erfreulich reinliche Scheidung der experimentellen Ergebnisse von den „Wünschen" des Theoretikers erfolgt. Die Darstellung ist durchweg sehr klar und für den geschulten Leser leicht verständlich, die Literaturhinweise reichlich.

Für den Unterricht ist das ganze Gebiet in seiner jetzigen Entwicklung wohl noch nicht reif, so dass das Werk wohl weniger für den (nicht spezialisierten) Studenten in Frage kommt, als für den Forscher. Auf diesen aber muss es ausserordentlich anregend wirken, nicht nur durch die Fülle des dargebotenen Materials, sondern vor allem dadurch, dass durch die benutzte Darstellungsart auf allen Teilgebieten die Grenze zwischen dem gesicherten Erkenntnisgut und den Problemen ersichtlich wird. Das Werk stellt eine wichtige Stufe im Werdegang der chemischen Kinetik dar und wird sicherlich ihre weitere Entwicklung katalysieren. *G.-M. Schwab.*

Medizinische Kolloidlehre. Herausgegeben von L. Lichtwitz, R. E. Liesegang und K. Spiro (†). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932.

Den neuesten Zuwachs an handbuchartiger Darstellung medizinisch-naturwissenschaftlichen Gebietes stellt die „Medizinische Kolloidlehre" dar, die von Lichtwitz, Liesegang und Spiro (†) herausgegeben ist, und von der die erste Lieferung (80 Seiten) vorliegt. Man könnte zwar schon hier die Frage erörtern, ob die Zeit für ein derartiges Unternehmen reif sei, indessen wäre diese Erörterung wohl besser nach Erscheinen der letzten Lieferung anzustellen, wenn man über das gesamte Werk einen Überblick besitzt. R. E. Liesegang schrieb die Einleitung (mit Abschnitten über Protoplasma, Altern, Assimilation, Speicherung). Diese Einleitung stellt so etwas wie eine kurze Zusammenfassung dessen dar, was in Biologie und Medizin sich kolloidchemisch betrachten lässt. Sie enthält weiter auch erläuternde Bemerkungen der physikalischen und physikalisch-chemischen Begriffe der Kolloidchemie, die durch Beispiele und Analogien zu lebendiger Vorstellung verdichtet werden sollen. Der zweite Aufsatz behandelt den „kolloidosmotischen Druck biologischer Flüssigkeiten", verfasst von P. Meyer, Berlin. Er bringt eine Zusammenstellung von Vorstellungen der üblichen Art über dieses Gebiet. Weiterhin folgen kurze Angaben über das Messverfahren, sowie über Messresultate. Ferdinand Hercik, Brünn, schreibt über Oberflächenspannung (mit Abschnitten über Kapillarelektrizität und Wachstum). Der Abschnitt über „die physikalischen Grundlagen der Oberflächenspannung" kann nicht anders als dürftig bezeichnet werden. Es folgen längere Ausführungen über biologische und medizinische Anwendungen. Auch hier könnte oft genug die Ausdrucksweise schärfer sein, damit Missverständnisse ausgeschlossen werden. Es wird der Zusammenhang mit den Fragen des Wachstums bei verschiedenen biologischen Objekten erörtert, der mit den täglichen Schwankungen, mit Alter und Geschlecht usw. Ein weiteres umfangreiches Kapitel ist den

pathologischen Erscheinungen und ihrem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung gewidmet. Schliesslich findet sich in dieser Lieferung noch der Anfang eines Aufsatzes über Permeabilität von F. LEUTHARDT, Basel. Der erste Abschnitt handelt von den thermodynamischen Grundlagen, der zweite von den „physikalischen Faktoren". Diese Darstellungen sind trotz ihrer Kürze klar und gut durchdacht. *Ettisch.*

Kristallchemie, von O. HASSEL. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Bd. 33. VIII und 114 Seiten mit 8 Figuren im Text. Theodor Steinkopff, Dresden 1934. Preis brosch. RM. 9.—; geb. RM. 10.—.

Das Buch gibt einen ganz vorzüglichen Überblick über die neuzeitliche Entwicklung der kristallchemischen Wissenschaft in ihrer hohen allgemeinen Bedeutung für die Kristallstrukturlehre und die theoretische Chemie. Insbesondere werden die grundlegenden Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT, von L. PAULING, die Entwicklung der Silikatstrukturen nach W. L. BRAGG in hervorragend klarer Weise dargelegt. Ausgehend von den Bestimmungen der Ionen- und Atomradien werden die Grundgesetze der Isomorphie und Morphotropie behandelt, sowie ein Überblick über die Kristallchemie der einfachsten Verbindungen gegeben. Ganz vorzüglich ist auch die Entwicklung der PAULINGschen Regeln beim Aufbau von Ionengittern dargestellt. Die Kristallchemie der Silikate behandelt ein besonderes ausführliches Kapitel, ferner wird die Symmetrie der Radikalionen im Kristallgitter, die Bedeutung der WERNERschen Theorie für die Kristallchemie eingehend erörtert. Ausgezeichnet gelungen sind auch die Darstellungen über die Gitter der Metalle und der intermetallischen Verbindungen, sowie der Molekülverbindungen. Das Buch schliesst mit sehr dankenswerten Hinweisen auf unsere bisherigen Kenntnisse von der Rotation von Molekülen oder Radikalionen in Gittern.

In jeder Beziehung muss die Schrift empfohlen werden; sie ist in ihrer vorzüglichen Klarheit der Darstellung und der Gediegenheit aller Angaben ein höchst erwünschter Leitfaden durch das für die neuere theoretische Chemie so bedeutsame Gebiet der Kristallchemie. Auch für den Kristallographen und Mineralogen bedeutet das Buch eine starke und freudig zu begrüssende Anregung. *W. Eitel.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von ADOLF SIEVERTS und KURT BRÜNING:

Das Absorptionsvermögen der Palladium—Bor-Legierungen für Wasserstoff.

Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 411 ist folgendes zu berichtigen:

Anmerkung 2 auf S. 417 muss lauten: Mit reinem Palladiummohr wurden von HANS BRÜNING folgende Absorptionswerte gemessen:

bei 20° C: 671 mg H_2/100 g *Pd*,
bei 101° C: 584 mg H_2/100 g *Pd*.

Die in Fig. 6 für reines Palladium eingezeichneten Absorptionswerte für 20° und 100° liegen zu hoch.